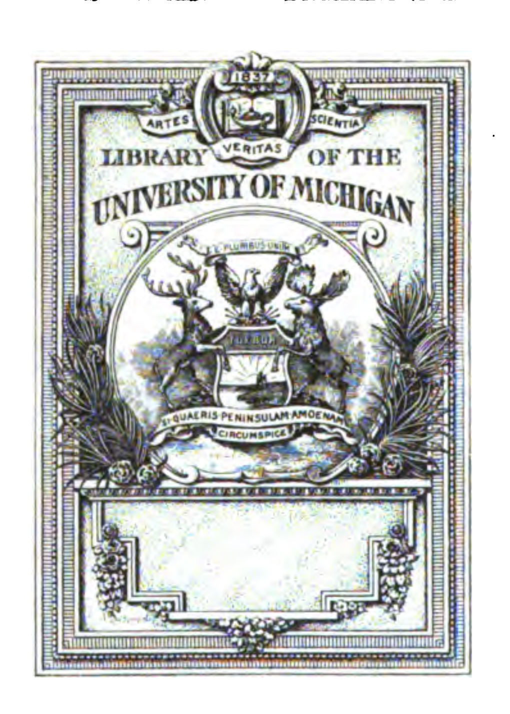
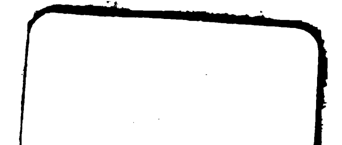

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1864.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1865.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

C. Bohn und Th. Engelbach

herausgegeben von

Heinrich Will.

Für 1864.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1865.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften haben bearbeitet :

Prof. Bohn den Bericht über die auf Temperaturbestimmung, Wärmestrahlungsvermögen, Diathermansie, Volumänderungen und Wärmevorgänge überhaupt, sowie die auf Mischungen von Gasen und Dämpfen, Spannkraft der Dämpfe und auf spec. Wärme bezüglichen Untersuchungen;

Prof. Engelbach, aufser der Zusammenstellung der Litteratur, den Bericht über die anderen Theile der physikalischen Chemie, über allgemeine Chemie, einen Theil der unorganischen Chemie, über technische Chemie und Krystallographie;

Prof. Will, aufser der Redaction des Ganzen, den Bericht über einen Theil der unorganischen Chemie, über organische Chemie, analytische Chemie, Mineralogie und chemische Geologie.

H. Will.



Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	**bedeutet :**	**Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.**
Ann. ch. phys.	**„**	**Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault. — Paris.**
Ann. min.	**„**	**Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.**
Arch. Pharm.	**„**	**Archiv der Pharmacie, herausgegeben von L. Bley u. H. Ludwig. — Hannover.**
Berl. Acad. Ber.	**„**	**Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.**
Bull. soc. chim.	**„**	**Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le compte rendu des travaux de la société et l'analyse des mémoires de chimie pure et appliquée; par M. M. Ch. Barreswil, J. Bouis, Ch. Friedel, E. Kopp, Fr. Leblanc, A. Scheurer-Kestner et A. Wurtz.**
Chem. Centr.	**„**	**Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.**
Chem. News	**„**	**Chemical News, edited by W. Crookes. — London.**
Chem. Soc. J.	**„**	**The Journal of the Chemical Society of London. — London.**
Compt. rend.	**„**	**Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.**
Dingl. pol. J.	**„**	**Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Augsburg.**
Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw.	**bedeutet :**	**Jenaische Zeitschrift für Medecin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.**
Jahrb. Min.	**bedeutet :**	**Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.**
Instit.	**„**	**L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.**
J. pharm.	**„**	**Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Henry, F. Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Buignet, Gobley, L. Soubeiran et Poggiale. — Paris.**
J. pr. Chem.	**„**	**Journal für practische Chemie, herausgegeben von O. L. Erdmann u. G. Werther. — Leipzig.**
Lond. R. Soc. Proc.	**„**	**Proceedings of the Royal Society of London.**

N. Arch. ph. nat. bedeutet: Archives des sciences physiques et naturelles; nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk — Speyer.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by D. Brewster, R. Kane and W. Francis. — London.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Berlin.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg.

Scheik. Onderz. „ Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, uitgegeven door G. J. Mulder. — Rotterdam.

Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. bedeutet: Schmidt's Jahrbücher der gesammten Medicin, redigirt von Richter u. Winter. — Leipzig.

Sill. Am. J. bedeutet: The American Journal of Science and Arts, conducted by B. Silliman, B. Silliman jr. and J. D. Dana. — Newhaven.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet: Vierteljahrsschr. für practische Pharmacie; herausgegeben von Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet: Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitsch. Chem. „ Zeitschrift für Chemie; unter Mitwirkung von F. Beilstein und R. Fittig herausgegeben von H. Hübner. — Göttingen.

Zeitschr. Chem. Pharm. bedeutet: Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, herausgegeben von E. Erlenmeyer. — Heidelberg.

Zeitschr. f. d. ges. Naturw. bedeutet: Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften, redigirt von Giebel u. Heintz. — Berlin.

Den in diesem Jahresberichte gebrauchten Formeln liegen folgende Zeichen und Gewichte zu Grund :

Element	Zeichen und Gewicht
Aluminium	Al=13,7 Al=27,4
Antimon	Sb=122
Arsen	As=75
Baryum	Ba=68,5 Ba=137
Beryllium	Be=4,7 [1] Be=7,0 [2]
Blei	Pb=103,5 Pb=207
Bor	B=11
Brom	Br=80
Cadmium	Cd=56 Cd=112
Cäsium	Cs=133
Calcium	Ca=20 Ca=40
Cerium	Ce=46
Chlor	Cl=35,5
Chrom	Cr=26,1 Cr=52,2
Didym	D=47,5
Eisen	Fe=28 Fe=56
Erbium	Er
Fluor	Fl=19
Gold	Au=197
Indium	In
Jod	J=127
Iridium	Ir=99 Ir=198
Kalium	K=39,1
Kobalt	Co=29,4 Co=58,8

Element	Zeichen und Gewicht
Kohlenstoff	C=6 C=12
Kupfer	Cu=31,7 Cu=63,4
Lanthan	La=46,4
Lithium	Li=7
Magnesium	Mg=12 Mg=24
Mangan	Mn=27,5 Mn=55
Molybdän	Mo=48 Mo=96
Natrium	Na=23
Nickel	Ni=29,4 Ni=58,8
Niobium	Nb=48,8
Norium	No
Osmium	Os=99,6 Os=199,2
Palladium	Pd=53,3 Pd=106,6
Phosphor	P=31
Platin	Pt=98,7 Pt=197,4
Quecksilber	Hg=100 Hg=200
Rhodium	Rh=52,2 Rh=104,4
Rubidium	Rb=85,4
Ruthenium	Ru=52,2
Sauerstoff	O=8 O=16
Schwefel	S=16 S=32

Element	Zeichen und Gewicht
Selen	Se=39,7 Se=79,4
Silber	Ag=108
Silicium	Si=14 [3] Si=21 [4] Si=28 [5]
Stickstoff	N=14
Strontium	Sr=43,8 Sr=87,6
Tantal	Ta=68,8 [6]
Tellur	Te=64 Te=128
Terbium	Tb
Thallium	Tl=204
Thorium	Th=57,86 [7] Th=115,72 [8]
Titan	Ti=25 Ti=50
Uran	U=60
Vanadium	V=68,6
Wasserstoff	H=1
Wismuth	Bi=210
Wolfram	W=92 W=184
Yttrium	Y=34
Zink	Zn=32,6 Zn=65,2
Zinn	Sn=59 Sn=118
Zirkonium	Zr=22,4 [9] Zr=33,6 [10] Zr=44,8 [11] Zr=89,6 [12]

[1] Wenn Berylierde = BeO. — [2] Wenn Beryllerde = Be_2O_3. — [3] Wenn Kieselsäure = SiO_2. — [4] Wenn Kieselsäure = SiO_3. — [5] Wenn Kieselsäure = SiO_2. — [6] Wenn Tantalsäure = TaO_2. — [7] Wenn Thorerde = ThO. — [8] Wenn Thorerde = ThO_2. — [9] Wenn Zirkonerde = ZrO. — [10] Wenn Zirkonerde = Zr_2O_3. — [11] Wenn Zirkonerde = ZrO_2. — [12] Wenn Zirkonerde = ZrO_2.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.



Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallbildung.

Von A. Gaudin liegen weitere Beiträge zur molecularen Morphogenie und zur Krystallogenesis vor. In einer ersten Mittheilung (1) entwickelt Derselbe die Generation der Krystalle des Epidots, des Orthoklases und des rhombischen Schwefels, unter der Annahme, daſs ihre Molecüle regelmäſsige Octaëder bilden; in einer zweiten (2) die Bildung der Krystalle des regulären Systems, indem Er von einem quadratischen Octaëder als Molecül ausgeht.

H. Sainte-Claire Deville (3) hat für die bekannte Thatsache, daſs kleine Krystalle, die in einer Flüssigkeit liegen, unter dem Einfluſs wechselnder Temperaturen sich allmälig auflösen und in wenige gröſsere verwandeln, folgende Erklärung gegeben. Zwei, in Bezug auf Form und Ausbildung gleiche, in Dimension verschiedene Krystalle vom Gewichte P und P′ werden in einer gesättigten Lösung ihrer eigenen Substanz bei steigender Temperatur (sofern ihre Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt) die Gewichtsmengen p und p′ verlieren, welche von der Gröſse der Krystalloberflächen abhängig und demnach den Qua-

(1) Instit. 1864, 238. — (2) Compt. rend. LIX, 390; Instit. 1864, 267. — (3) Compt. rend. LIX, 44; Instit. 1864, 280; Bull. soc. chim. [2] II, 175.

Krystallbildung.

draten r^2 und r'^2 der homologen Dimensionen proportional sind. Da die Massen P und P' sich wie die Würfel r^3 und r'^3 verhalten, so sind die von beiden Krystallen in Lösung gegangenen Mengen

$$= \frac{p}{P} \text{ und } \frac{p'}{P'} = \frac{r^2}{r^3} \text{ und } \frac{r'^2}{r'^3} = \frac{1}{r} \text{ und } \frac{1}{r'},$$

d. h. für ein kurzes Zeitintervall sind sie den Lineardimensionen der Krystalle umgekehrt proportional; der kleinere Krystall muſs demnach um so schneller an Gewicht verlieren, je mehr seine Kanten sich verkürzen. Für das Anwachsen bei der Abkühlung gilt das umgekehrte Verhältniſs, ein Krystall nimmt um so schneller zu, je gröſser er ist. — Den Uebergang amorph gefällter unlöslicher Substanzen in krystallinische erklärt Deville aus demselben Gesichtspunkte. Als Beweis dafür, daſs auch solche als unlöslich betrachtete Substanzen, sofern sie krystallisirbar sind, in Flüssigkeiten sich in gröſseren Krystallen erhalten lassen, führt Deville die von Ihm gemachte Beobachtung an, daſs gefälltes Chlorsilber, welches mit schwacher Salzsäure zum Sieden erhitzt und dann mit derselben in einer verschlossenen Glasröhre lange Zeit an einem Ort von wechselnder Temperatur aufbewahrt wurde, sich zuerst in eine krystallinische Masse verwandelte, in welcher sich fortwährend gröſsere Krystalle ausbildeten. Deville hebt noch hervor, daſs auch die Bildung krystallisirter Substanzen in der Natur hierdurch ihre Erklärung finde.

F. Kuhlmann (1) resumirt Seine Untersuchungen über die Veränderungen, welche Mineralsubstanzen unter dem Einfluſs chemisch einwirkender Gase in höherer Temperatur erfahren, in dem allgemeinen Satze, daſs in der ersten Phase (bei weniger hoher Temperatur) Pseudomorphosen entstehen, welche in der zweiten Phase (bei höhe-

(1) Compt. rend. LVIII, 1086; Instit. 1864, 178.

rer Temperatur) die Krystallformen der neugebildeten Substanzen annehmen.

Krystallbildung.

Die Verwandlung kleinerer oder mikroscopischer Krystalle in gröſsere leitet Kuhlmann (1) von der Anziehung gleichartiger Molecüle ab, welche besonders dann wirksam wird, wenn die kleinsten Theilchen der krystallisirten Substanz durch Schmelzung oder Befeuchtung einen gewissen Grad von Beweglichkeit erhalten. Als Beispiele für die Intervention dieses Krystallisationsbestrebens (welches Er *force crystallogénique* nennt) führt Er an : die Bildung gröſserer Eisenoxydkrystalle im Steinsalz, die der Gletscher, der Kalkspath- und Steinsalzlager in compacten, keine Schichtung mehr zeigenden Massen und stalactitischen und confusen Ablagerungen. In einer weiteren Abhandlung (2) bespricht Kuhlmann die Krystallbildung (insbesondere für Quarz) in Drusenräumen, ferner die Krystallisirbarkeit fester Metalle unter dem Einfluſs von Erschütterungen oder anhaltenden höheren Temperaturen, zuweilen auch bei Abwesenheit dieser begünstigenden Einflüsse (eine aus gegossenem Thallium geprägte Denkmünze zeigte sich nach einjähriger Aufbewahrung krystallinisch). Die eigenthümlich strahlige Krystallform (moiré), welche das Zinn im Weiſsblech beim Anätzen erkennen läſst, erklärt Kuhlmann durch den Widerstand, welchen die Krystallisation des in dünner Schicht ausgebreiteten Metalls findet. Es gelang Ihm mit anderen wohl krystallisirbaren Substanzen, wie Mannit, schwefels. Zinkoxyd, -Magnesia u. s. w., wenn die verdünnten Lösungen derselben entweder für sich oder verdickt durch Stoffe, welche die Krystallisation mechanisch hemmen (wie Metalloxydhydrate, Lösungen von Gummi, Gelatine, Eiweiſs) auf polirte Flächen aufgetragen wurden, ähnliche

(1) Compt. rend. LVIII, 1036; Instit. 1864, 178. — (2) Compt. rend. LIX, 577; Instit. 1864, 313.

Krystallbildung.

strahlige, dendritisch verzweigte und die ganze Fläche bedeckende Krystallisationen zu erhalten, deren Eigenthümlichkeit von der Natur des Salzes, der Concentration der Lösung und der Natur und Menge der beigemischten nichtkrystallisirbaren Stoffe abhängt. Findet die Krystallbildung schneller statt, so concentrirt sich die Substanz in einzelnen, auf der Fläche zerstreuten Krystallgruppen. Kuhlmann knüpft hieran Betrachtungen über die Genesis analoger, in der Natur vorkommender Producte. — In zwei weiteren Mittheilungen (1) beschreibt Derselbe das Verhalten dieser künstlichen Krystallüberzüge (tableaux cristallisés) bei der Aufbewahrung und gegen verschiedene Agentien, sowie die Methoden um sie photographisch, galvanoplastisch und durch Aetzung (mit Flufssäure auf Glas) zu reproduciren oder durch Einmischen von gepulverten Farbenflüssen auf Glas und Porcellan zu fixiren. Er bespricht endlich die technischen Anwendungen, deren die so erhaltenen Zeichnungen fähig sind.

Cohäsionsphänomene der Flüssigkeiten.

Ch. Tomlinson (2) hat die Bewegungen beschrieben, welche die Eugensäure auf Wasser zeigt und welche, wie Er findet, durch die fortwährende Ablösung einer dünnen Oelschichte veranlafst werden, die sich auf dem Wasser ausbreitet und hierauf in demselben auflöst. Auf einer gesättigten wässerigen Lösung findet die Rotation nicht statt, auf concentrirter Essigsäure dagegen viel lebhafter. Aehnliche Erscheinungen beobachtete Tomlinson (3) auch bei der Benzoësäure. — Weiter besprach Derselbe (4) die eigenthümlichen Formen, welche Tropfen annehmen, die sich auf specifisch schwereren Flüssigkeiten ausbreiten (Cohäsionsfiguren), oder in specifisch leichteren untersinken (Submersionsfiguren). Da die fetten Oele durch sehr auf-

(1) Compt. rend. LIX, 641, 1069; Instit. 1864, 329; 1865, 3. Im Auszug finden sich sämmtliche Mittheilungen Kuhlmann's Bull. soc. chim. [2] III, 112, 224. — (2) Phil. Mag. [4] XXVII, 528; Chem. News X, 63. — (3) Chem. News X, 25. — (4) Phil. Mag. [4] XXVIII, 354.

fallende Cohäsionsfiguren characterisirt sind, so empfiehlt Tomlinson die Constatirung dieser Erscheinung zur Prüfung ihrer Reinheit. — Auch Hallwachs (1) hat über die Cohäsionsfiguren der Oele und über die Cautelen, welche zur Erzeugung derselben zu beobachten sind, Mittheilung gemacht.

F. Guthrie (2) untersuchte die Tropfenbildung, insbesondere die Abhängigkeit der Gröfse der Tropfen von der Natur der Flüssigkeit, der Schnelligkeit des Ausflusses und von der Temperatur. — T. Tate (3) veröffentlichte Studien über denselben Gegenstand.

Capillarität.

Nach Musculus (4) üben manche Substanzen schon in kleiner Menge einen erheblichen Einflufs auf die Capillarität des Wassers aus, während andere dieselbe nicht merklich ändern. Zu den ersteren activen Substanzen gehören Alkohol, Essigsäure und die in Wasser löslichen Derivate des Alkohols, ferner Gallensäuren und Seife; zu den inactiven die Mineralsäuren, die meisten Salze, Zucker, Extractivstoffe und Eiweifs. Musculus bestimmt die Gröfse der Capillarität mittelst eines einfachen Apparates durch Messung des Drucks, welcher erforderlich ist, um die flüssige Säule aus der Capillarröhre zu verdrängen; Er empfiehlt die Capillarimetrie als eine empfindliche analytische Methode zur Nachweisung activer Substanzen und insbesondere zur Bestimmung eines Alkohol- oder Essigsäuregehaltes wässeriger Flüssigkeiten. Die Capillarität des Wassers gleich 1 gesetzt, ist die des reinen Alkohols (in derselben Capillarröhre bestimmt) = 0,312, die der Essigsäure = 0,393. Für Wasser mit 2 pC. Alkohol ist sie = 0,904, mit 5 pC. = 0,800; für Wasser mit 1 pC.

(1) N. Jahrb. Pharm. XXII, 129; Dingl. pol. J. CLXXIV, 282; hieraus in Chem. Centr. 1865, 208. — (2) London R. Soc. Pr. XIII, 444; Chem. News X, 270. — (3) Phil. Mag. [4] XXVII, 176. — (4) Aus Recueil de médecine etc. milit. [3] X, 465, durch Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXXIII, 145 in Chem. Centr. 1864, 922.

Essigsäure = 0,950, mit 5 pC. = 0,845. — Wir erinnern daran, dafs ganz ähnliche Beobachtungen und Vorschläge schon früher gemacht wurden; Valson (1) fand, dafs ein Gehalt von nur 0,01 pC. Alkohol in reinem Wasser durch Capillarimetrie (Messung der Capillaritätshöhe) noch bestimmt werden kann.

Beziehungen zwischen Capillarität und Zusammensetzung.

L. Wilhelmy (2) hat die Capillaritätscoëfficienten einer Reihe von organischen Substanzen nach einem eigenthümlichen Verfahren (3) bestimmt und aus den erhaltenen Resultaten, bezüglich welcher wir ebenso auf die Abhandlung verweisen müssen, wie bezüglich Wilhelmy's Kritik der Untersuchung Mendelejeff's (4), die folgenden allgemeinen Sätze über die Abhängigkeit dieser physikalischen Eigenschaft von der chemischen Zusammensetzung abgeleitet. 1) Bei Substanzen von gleichem Gehalt an Sauerstoff und Wasserstoff steigt der Capillaritätscoëfficient mit zunehmendem Kohlenstoff (verglichen sind z. B. Alkohol und Aceton; essigs. Aethyl und benzoës. Methyl; Amylen und Xylol). 2) Ebenso steigt derselbe

(1) Jahresber. über die Fortschritte der Physik, von F. Zamminer, f. 1857, 2. — (2) Pogg. Ann. CXXI, 44; CXXII, 1; im Ausz. Ann. ch. phys. [4] I, 495; III, 491. — (3) Pogg. Ann. CXIX, 177. Wilhelmy bezeichnet als Capillaritätscoëfficient das Gewicht der Flüssigkeit, welche an einem eingetauchten festen Körper für die Längeneinheit der Contactlinie (1 MM.) capillar gehoben wird. Berechnet wurde dieses Gewicht a, welches zu dem von Mendelejeff benutzten Coëfficienten a^2 in der Beziehung $a = \frac{a^2 s}{2}$ steht, aus der Gleichung $a = \frac{\Pi - P - vs}{\lambda}$, in welcher P das Gewicht des eingetauchten Körpers in der Luft, Π das Gewicht, welches demselben das Gleichgewicht hält, wenn er bis zu einem bestimmten Punkte eingetaucht ist, so dafs sich der Antheil v seines Gesammtvolums innerhalb der Flüssigkeit befindet; λ die Länge der Berührungslinie zwischen dem festen Körper und der Flüssigkeit und s das specifische Gewicht der Flüssigkeit bezeichnet. Man hat dann $\Pi = P - vs + a\lambda$. Wilhelmy betrachtet diesen Capillaritätscoëfficienten a als ein annäherndes Maafs für die Molecularcohäsion der Flüssigkeit. — (4) Jahresber. f. 1860, 6.

Beziehungen zwischen Capillarität und Zusammensetzung.

bei gleichem Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff mit zunehmendem Sauerstoff (verglichen sind z. B. ameisens. Aethyl, Aceton und Milchsäure; Amylen und Valeriansäure). 3) Auch bei gleichzeitiger Zunahme von Kohlenstoff und Sauerstoff wird er erhöht (verglichen sind z. B. Methylalkohol und Essigsäure; Alkohol und Milchsäure). 4) Durch steigenden Wasserstoffgehalt wird er erniedrigt (verglichen sind z. B. Benzoylwasserstoff und Aethylamyläther; salicylige Säure und essigs. Amyl). 5) Bei Mehrgehalt an Sauerstoff und Mindergehalt an Wasserstoff ist er erhöht (verglichen sind z. B. Buttersäure und Essigsäureanhydrid; Amylalkohol und Valeriansäure; Xylol und benzoës. Methyl). 6) Gehalt an Chlor, Brom und Jod bei gleichzeitigem Mindergehalt an Wasserstoff erhöht den Capillaritätscoëfficienten, innerhalb gewisser Grenzen auch dann, wenn zugleich der Wasserstoffgehalt vergröſsert oder der Sauerstoffgehalt verringert ist (verglichen sind z. B. Aethylchlorür und Aethylenchlorür; Aethylamyläther und Benzoylchlorür; Aether, Aethylchlorür, -bromür und -jodür). 7) Homologe Verbindungen haben gleiche Capillaritätscoëfficienten. 8) Mehrgehalt an Sauerstoff erhöht den Capillaritätscoëfficienten auch wenn die Substanz gleichzeitig durch ein plus oder minus an $n\,CH_2$ von der sauerstoffärmeren verschieden ist; dieser Satz ist jedoch nur für Verbindungen verwandten Characters gültig (als mit demselben übereinstimmend sind angeführt : Essigsäureanhydrid und oxals. Aethyl; Amylen und valerians. Methyl; Cuminol und benzoës. Methyl; Ceten und Essigsäure; als von demselben abweichend salicylige Säure verglichen mit Gaultheriaöl; Ceten verglichen mit ameisens. Amyl). 9) Isomere Verbindungen haben nur bei verwandtem chemischem Character gleiche Capillaritätscoëfficienten.

Allgemeine theoretisch-chemische Betrachtungen.

Allgemeine, eine physikalische Theorie der Molecularwirkungen einschliefsende Betrachtungen von W. A. Norton (1) können wir hier nur namhaft machen; dasselbe müssen wir auch bezüglich einer auszugsweise vorliegenden neuen electrochemischen Theorie von E. Martin (2) thun.

Affinität.

J. Löwenthal (3) hat mit Bezugnahme auf Lenssen's (4) Ansichten an Beispielen erörtert, dafs chemische Wirkungen nicht durch mechanische Kräfte (Cohäsion, Expansion) hervorgerufen werden.

E. J. Maumené (5) hat eine allgemeine Theorie der Affinitätsäufserungen mitgetheilt, welcher der Gedanke zu Grunde liegt, dafs die bei der Einwirkung zweier Substanzen wirklich thätigen Massen zwei unendlich dünne Schichten von gleicher Dicke bilden, deren Gewicht folglich dem spec. Gewicht proportional sein mufs. Kömmt z. B. Zink (Dichte 7,2) mit Schwefelsäurehydrat (Dichte 1,85) in Contact, so wirken nach der Proportion 7,2 : 1,85 = 32,5 : 8,35 auf 1 Aeq. Zink $\frac{8,35}{49}$ Aeq. Schwefelsäure oder auf 59 Aeq. des ersteren 10 Aeq. Schwefelsäure ein. Das erste Glied der Gleichung ist demnach gegeben, für das zweite ist Maumené allerdings noch nicht zu festen Resultaten gelangt; indem Er dasselbe jedoch nach Wahrscheinlichkeitsgründen ergänzt, erhält Er die Gleichung $59 Zn + 10 (SO_3, HO) = 10 (ZnO, SO_3) + 49 Zn + 10 H$. An einer Reihe von Beispielen sucht Maumené dann

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 61, 207; Phil. Mag. [4] XXVIII, 192, 276, 382, 425. Der von Norton's Abhandlung vorliegende Theil behandelt Aggregatzustände, Wärme und Licht; der auf Electricität, Magnetismus und Affinität bezügliche ist noch nicht veröffentlicht. — (2) Compt. rend. LVIII, 108. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 595. — (4) Jahresber. f. 1861, 94. — (5) Ann. ch. phys. [4] III, 319; im Ausz. Compt. rend. LVIII, 1013; LIX, 196; Bull. soc. chim. [2] II, 129; J. pr. Chem. XCIII, 103; Chem. Centr. 1865, 51; Chem. News IX, 181.

Affinität.

zu beweisen, dafs seine Theorie mit den Thatsachen in besserem Einklang stehe als die jetzt übliche Ansicht, die über die Bildung sogenannter secundärer Producte gewöhnlich keinen Aufschlufs gebe. Er hegt die Hoffnung, dafs diese Theorie, welche Er experimentell für einzelne Gruppen festzustellen beabsichtigt, in die dunkelen Gebiete der Chemie Licht bringen werde, und spricht es jetzt schon aus, dafs sich mittelst derselben die Unrichtigkeit der Idee der chemischen Typen und der Substitution erweisen lasse. Nach Seiner Vorstellung findet z. B. die Einwirkung des Chlor's auf Essigsäure nach der Gleichung: $4 C_4H_4O_4 + 21 Cl = 2 C_4HCl_3O_4 + C_2HO_4 + C_2HCl_3 + 4 CO + 12 HCl$ statt. Bezüglich der weiteren Entwickelung verweisen wir auf die Abhandlung. — E. Baudrimont (1) hat die Richtigkeit der Grundlage von Maumené's Theorie bestritten, sofern beim Contacte zweier Substanzen nicht Schichten von gleicher Dicke, sondern Molecüle auf einander einwirken.

A. Vernon Harcourt (2) hat versucht, die Schnelligkeit des Vorgangs bei der chemischen Induction (insbesondere für die Einwirkung der Uebermangansäure auf Oxalsäure in schwefels. Lösung) auf ein allgemeines Gesetz zurückzuführen. Bestimmte Resultate haben sich Ihm bis jetzt nicht ergeben.

Atomigkeit der Elemente.

Die Frage, ob den Elementen eine absolute Atomigkeit zukomme und wie grofs dieselbe für die einzelnen anzunehmen sei, ist Gegenstand mehrfacher Erörterungen gewesen. A. Naquet (3) besprach die Atomigkeit der Glieder der Sauerstoffgruppe. Indem Er es als zweifellos betrachtet, dafs Schwefel, Selen und Tellur (S, Se, Te) vieratomig sind, schliefst Er auch für den Sauerstoff (Θ),

(1) Bull. soc. chim. [2] II, 133. — (2) Chem. News X, 171. — (3) Compt. rend. LVIII, 381; Instit. 1864, 67; Bull. soc. chim. [2] II, 256; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 686; Chem. Centr. 1864, 382; Chem. News IX, 157.

Atomigkeit der Elemente.

obschon dieser in den bekannten Verbindungen immer zweiatomig auftritt, aus Analogie auf dieselbe Atomigkeit. Er erinnert daran, dafs das Blei (Pb) gegenüber dem Chlor wie in den meisten anderen Verbindungen nur zweiatomig, nach seiner Aethylverbindung doch als vieratomig betrachtet werden mufs und folgert, dafs das wirkliche Maximum der Sättigungscapacität eines Elementes gröfser sein kann, als das bis jetzt in den Verbindungen beobachtete scheinbare. Selbstverständlich ist die Atomigkeit, wenn man darunter das Maximum der Sättigungscapacität versteht, eine für jedes Element unveränderliche Gröfse.

A. Kekulé (1) hebt, indem Er daran erinnert, dafs Begriff und Bezeichnung der Atomigkeit von Ihm in die Chemie eingeführt wurden, hervor, dafs die Atomigkeit nicht mit dem Aequivalent zu verwechseln ist (ein und derselbe Körper kann mit verschiedenem Aequivalent fungiren, während seine Atomigkeit eine unveränderliche bleibt); und ebensowenig entspricht dieselbe dem Maximum der Sättigungscapacität. Betrachtet man, von letzterem unzulässigen Gesichtspunkt ausgehend, die Glieder der Sauerstoffgruppe als vieratomig und jene der Stickstoffgruppe als fünfatomig, so würde sich aus der Verbindung JCl_3 zunächst auch das Jod als dreiatomiges, der Phosphor aus der Verbindung PJ_3 als neunatomiges und das Tellur (Ŧe) nach der Verbindung $ŦeJ_4$ als zwölfatomiges Element ergeben. Kekulé unterscheidet die chemischen Verbindungen, welche in Folge der gegenseitigen Anziehung der Atome bestehen und allein fähig sind ohne Zersetzung den Dampfzustand anzunehmen, als *atomistische*. *Moleculare* Verbindungen nennt Er solche, die aus der Aneinanderlagerung zweier atomistischen Molecüle hervorgehen und unter dem Einflufs der Wärme wieder in

(1) Compt. rend. LVIII, 510; Instit. 1864, 107; Bull. soc. chim. [2] II, 258; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 689; Chem. Centr. 1864, 858; Chem. News IX, 157.

Atomigkeit der Elemente.

dieselben zerfallen. Als Beispiele solcher molecularen Verbindungen führt Kekulé an: JCl, Cl_2; $SeCl_2, Cl_2$; $TeBr_2, Br_2$; PCl_3, Cl_2; NH_3, HCl; $P(\ominus_2H_5)_3, Cl_2$ u. a. Indem sich neue Molecüle an moleculare Verbindungen anlagern, entstehen Molecularverbindungen zweiter, dritter, nter Ordnung, z. B. $N(\ominus_2H_5)_3, \ominus_2H_5J, J_2$ und $N(\ominus_2H_5)_3, \ominus_2H_5J, J_2, J_2$. — Die Ursache des verschiedenen Aequivalentes, mit welchem ein und derselbe mehratomige Körper fungiren kann, sieht Kekulé in der Fähigkeit solcher Atome, sich mit anderen gleichnamigen in der Weise zu verbinden, daſs nur ein Theil der Verwandtschaftseinheiten frei bleibt. — Naquet (1) findet es in Seiner Erwiederung unzulässig, alle jene Verbindungen, die nicht unzersetzt flüchtig sind, als moleculare zu betrachten, obschon Er die Existenz molecularer Verbindungen (krystallwasserhaltende Substanzen sind als Beispiel angeführt) nicht bestreitet. Atomistische Verbindungen sind nach Ihm vielmehr solche, welche mit anderen Verbindungen Doppelzersetzung eingehen, während bei molecularen die einzelnen Atomgruppen gesondert einwirken. Fünffach-Chlorphosphor, Chlorammonium, die Perchloride des Selen's und Tellur's sind nach dieser Definition, da sie durch doppelten Austausch wieder Substanzen von gleicher Sättigungsstufe liefern, atomistische Verbindungen, und hierin liege der Beweis für die Vieratomigkeit der Sauerstoffgruppe und die Fünfatomigkeit der Stickstoffgruppe. Das Dreifach-Chlorjod könne dagegen wohl eine moleculare Verbindung sein; aber selbst wenn das Jod als dreiatomig betrachtet werde, folge doch nur die reelle Dreiatomigkeit des Chlor's und es sei nicht auſser Acht zu lassen, daſs von den verschiedenen Anziehungspunkten, die ein Element besitzen könne, in vielen Fällen nur ein Theil thätig werde; wie der Sauerstoff, obschon nach Analogie vieratomig, doch

(1) Compt. rend. LVIII, 675; Instit. 1864, 125; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 694; Chem. Centr. 1864, 355.

Atomigkeit der Elemente.

immer nur zweiatomig auftrete, so erscheine das Chlor immer einatomig.

Dafs die Summe der Verwandtschaftseinheiten eines Elementes eine unveränderliche ist, dafs aber von denselben häufig, je nach der specifischen Anziehung, welche die einzelnen Aequivalente der in Reaction tretenden Atome anderer Elemente ausüben, nur ein Theil zur Wirksamkeit kommt, hat auch E. Erlenmeyer (1) zur Ergänzung einer früheren Abhandlung (2) nochmals hervorgehoben und an einzelnen Beispielen erläutert. Erlenmeyer hält es überhaupt jetzt noch nicht für möglich, die Atomigkeit der Elemente festzustellen, da sich nicht entscheiden lasse, ob die höchste Verbindungsstufe derselben schon bekannt sei und welche Verbindungen als moleculare betrachtet werden müssen. Die Dampfdichtebestimmungen hält Erlenmeyer zu letzterem Zweck für ungenügend.

A. Wurtz (3) definirt die Atomigkeit als den wirklichen Substitutionswerth oder die Aequivalentigkeit in gegebenen Verbindungen, nicht als das absolute Verbindungsvermögen. Für Ihn ist der Stickstoff im Ammoniak und im Phosphorchlorür mit drei Verwandtschaftseinheiten thätig und folglich dreiatomig; im Chlorammonium und im Fünffach-Chlorphosphor mit fünf und darum fünfatomig. Auch Wurtz erkennt die Existenz molecularer Verbindungen an (Salze mit Krystallwasser; Lösungen), und sieht den Beweis für die Bildung einer solchen z. B. in der Wärmeentwickelung beim Vermischen von verdünnter Schwefelsäure mit Wasser; allein die von Kekulé angeführten Beispiele betrachtet Er nicht als in diese Categorie gehörig. Als Argumente gegen die Ansicht, es seien die

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 628. — (2) Jahresber. f. 1863, 9. — (3) Bull. soc. chim. [2] II, 247; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 679; ausführlicher in Seiner Schrift : Leçons de philosophie chimique. Paris 1864, S. 119 und 132.

Glieder der Stickstoffgruppe dreiatomig, führt Wurtz noch an : den Isomorphismus des Chlorplatinammoniums mit Chlorplatinkalium; die Bildung des Phosphoroxychlorides (welches nach seiner Dampfdichte als eine atomistische Verbindung erscheine) aus Fünffach-Chlorphosphor durch Austausch von Chlor gegen Sauerstoff, und den Umstand, dafs Fünffach-Chlorphosphor selbst beim Erhitzen nicht unmittelbar in Phosphorchlorür und Chlor zerfällt, sofern dessen Dampfdichte bei 160° einer Verdichtung auf 6 Vol., d. h. einer Mischung gleicher Gewichtsmengen PCl_5 und $PCl_3 + Cl_2$ entspricht (1). Wurtz betrachtet es als die wesentlichste Aufgabe, die thatsächliche Atomigkeit, d. h. den Wirkungswerth, mit dem die Elemente oder Radicale in Verbindungen eintreten, festzustellen; ob das Maximum der Atomigkeit eines Körpers erkannt sei, bleibe fraglich. Platin (Pt) sei zweiatomig im Chlorür und im grünen Salz von Magnus, vieratomig im Chlorid und der Verbindung $N_2(PtCl_2)H_6, Cl_2$; aber die Grenze seiner Verbindungsfähigkeit sei damit nicht nothwendig erreicht. Auch den Kohlenstoff (Ꞓ) betrachtet Wurtz in den verschiedenen Verbindungen entweder als zweiatomig (im Kohlenoxyd), oder als vieratomig (in Grubengas, Kohlensäure), oder als zum Theil zweiatomig,

Atomigkeit der Elemente.

(1) Jahresber. f. 1847-48, 368. — Es ist hier noch an folgende Beobachtung von Wurtz (Ann. ch. phys. [4] III, 130 ff.) zu erinnern. Amylenchlorhydrat ($Ꞓ_5H_{10}$, HCl; Siedep. bei 90°) zeigt bei 193° die einer Condensation auf 4 Vol. entsprechende normale Dichte 3,58; bei 291° die halb so grofse 1,74 - 1,808, welche 8 Vol. entspricht. Es hat diese Verbindung demnach zwei verschiedene Dampfdichten; sie verhält sich bis 193° wie eine atomistische, bei 291° wie eine moleculare Verbindung im Sinne Kekulé's. Dafs bei der genannten höheren Temperatur ein Zerfallen stattfindet und die getrennten Bestandtheile sich bei der Abkühlung nur theilweise wieder vereinigen, beweist das Zurückbleiben eines beträchtlichen Volums von mit Amylendampf gesättigtem Salzsäuregas nach der Verdichtung. Dasselbe Verhältnifs findet sich, weniger stark ausgesprochen, auch bei Amylenjodhydrat. — Vergleiche auch Jahresber. f. 1863, 516.

Atomigkeit der Elemente. zum Theil vieratomig (im Aethylen und den einatomigen Radicalen Θ_nH_{2n-1}); unter dem Einfluſs starker Affinitäten erscheine derselbe, indem die latent gebliebenen Verwandtschaftseinheiten ebenfalls thätig werden, immer vieratomig (1).

C. Weltzien (2), welcher Kekulé's Ansichten (S. 10) theilt, hat eine auf Grund der Atomigkeit entworfene Zusammenstellung der Elemente und Radicale, mit Ausschluſs der Kohlenstoffverbindungen, gegeben.

A. W. Williamson (3) hat die Gründe zusammengestellt, welche für die Verdoppelung der Atomgewichte der meisten Metalle vorliegen; Er hat zugleich erörtert, wie die Elemente sich auf Grund ihrer Atomigkeit unter Berücksichtigung ihres allgemeinen Verhaltens classificiren lassen. Williamson legt übrigens den Elementen eine wechselnde Atomigkeit bei; Er ist ferner der Ansicht, daſs mit demselben Rechte, mit welchem Dreifach-Chlorjod als JCl plus Cl_2 und Fünffach-Chlorphosphor als PCl_3 plus Cl_2 aufgefaſst werde, Einfach-Jodphosphor als PJ_3 minus J_2 und Stickoxydul als $N_2\Theta_3$ minus Θ_2 betrachtet werden könne, wodurch aber die Thatsache der verschiedenen Atomigkeit des Phosphors und Stickstoffs weder beseitigt noch erklärt werde.

(1) H. L. Buff ist nach einer vorläufigen Mittheilung (Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 375) durch Bestimmungen des spec. Vol. ebenfalls zu dem Ergebniſs gekommen, daſs die Homologen des Aethylens und Acetylens einen Theil des Kohlenstoffs als zweiatomigen enthalten. Buff ging hierbei von dem bekannten spec. Vol. des Cyans (welches Derselbe als aus zweiatomigem oder „bivalentem" Kohlenstoff und einatomigem oder „monovalentem" Stickstoff bestehend betrachtet) und der Aldehyde (welche nach seiner Ansicht 1 Atom Θ'' enthalten) aus. Der zweiatomige Kohlenstoff (Θ'') zeigt eine gröſsere Raumerfüllung als der vieratomige (Θ^{IV}). — (2) In Seiner Schrift: Systematische Uebersicht der Silicate. Gieſsen 1864, S. X. — (3) Chem. Soc. J. [2] II, 211; Chem. News IX, 277; X, 50; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 697; Bull. soc. chim. [2] II, 256.

W. Odling (1) kommt bei der Discussion der Frage, ob das Aluminium und das Eisen (letzteres in den Oxydverbindungen) als sechsatomige Metalle (Al̶l = 54,8; Fe̶e = 112), oder als dreiatomige (Al = 27,4; Fe = 56) anzunehmen sind, zu dem Ergebnifs, dafs entscheidende Gründe für das eine oder das andere Atomgewicht nicht vorliegen.

Verschiedenheit der einzelnen Affinitäten mehratomiger Elemente.

Es ist wiederholt die Ansicht ausgesprochen worden, dafs die einzelnen Affinitäten mehräquivalentiger Elemente nicht völlig identisch seien und dafs der Character einer Verbindung solcher Elemente davon abhänge, welche der Affinitäten durch einen und denselben Stoff befriedigt ist. J. A. Wanklyn (2) hat eine hierauf bezügliche Mittheilung gemacht. Er sieht in den Verschiedenheiten, welche sowohl die der Formel $\mathrm{ЄH_3Cl}$ entsprechend zusammengesetzten Verbindungen nach Baeyer's Untersuchungen (3), als auch das Methylbromür $\mathrm{ЄH_3Br}$ einerseits und die isomere, von Bunsen durch Zersetzung der bromwasserstoffsauren Kakodylsäure erhaltene Verbindung (Gerhardt's (4) gebromter Methylwasserstoff $\mathrm{ЄH_2Br, H}$) andererseits zeigen, den Beweis dafür, dafs in dem Grubengas, als dem einfachsten Kohlenwasserstoff, die verschiedenen Wasserstoffatome nicht gleiche Function haben, und erschliefst daraus ferner die Existenz eines Isomeren des Methylalkohols. Hiernach scheint Ihm auch für das Ammoniak die Annahme zulässig, dafs dessen Wasserstoffatome nicht gleichwerthig sind.

Gesättigte und nichtgesättigte Verbindungen.

E. J. Mills (5) macht darauf aufmerksam, dafs bei der Unterscheidung gesättigter und nichtgesättigter Verbindungen nicht blos die Zahl und Atomigkeit der in denselben enthaltenen Elemente, sondern auch die Stärke

(1) Phil. Mag. [4] XXVII, 115; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 887. — (2) Chem. News X, 8. — (3) Jahresber. f. 1857, 329, wo auch die entgegenstehenden Beobachtungen von Berthelot zu vergleichen sind. — (4) Dessen Traité de chimie organique I, 566. — (5) Phil. Mag. [4] XXVIII, 364; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 727; Zeitschr. Chem. 1865, 44.

ihrer Verwandtschaft in Betracht zu ziehen sei, sofern Elemente derselben Gruppe in ihren Aequivalenten nicht gleiche Intensität chemischer Anziehung repräsentiren. Bromsilber und Jodsilber sind nach Mills' Ansicht weniger gesättigte Verbindungen als Chlorsilber, und Chlorsilber selbst kann, da es sich mit anderen Silbersalzen verbindet, keine gesättigte Verbindung sein. Mills führt noch einige andere Beispiele an und kömmt zu dem Schlufs, dafs die meisten Verbindungen unvollständig gesättigte und daher einer weiteren Vereinigung fähig sind.

Relative Atomgewichte.

Auf Betrachtungen von P. Kremers (1) über das relative Atomgewicht der Elemente können wir hier nur hinweisen. — Ein Ungenannter (2) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs die Atomgewichte der meisten Elemente genau oder annähernd Multipla von 8 sind. In der Reihe n.8 tritt n mit den Werthen 1 (Lithium = 7) bis 30 auf (wenn das Atomgewicht des Thalliums = 238 gesetzt wird); doch fehlt etwa noch ein Drittel der Glieder. — Dafs einfache Verhältnisse sich auch hier nur dann ergeben, wenn Bruchtheile der Zahl 8 als Einheit des Vergleichs genommen werden, hat J. A. R. Newlands (3) hervorgehoben und Seinerseits einige Regelmäfsigkeiten in den Atomgewichten der Elemente erörtert.

Regelmäfsigkeiten in den Atomgewichten.

Chemische Nomenclatur.

A.W. Williamson (4) hat den in der chemischen Nomenclatur gegenwärtig herrschenden Mangel an Uebereinstimmung besprochen und die Grundzüge einer systematischen Bezeichnungsweise dargelegt, welche sich von anderen ähnlichen Versuchen dadurch unterscheidet, dafs sie nur bereits gebräuchliche Ausdrücke, diese aber in eigenthümlicher Verbindungsweise anwendet. Da die von Williamson gewählte Wortbildung der deutschen Sprache

(1) Pogg. Ann. CXXI, 566. — (2) Chem. News X, 11. — (3) Daselbst 59. — (4) Chem. Soc. J. [2] II, 421; Chem. News X, 308. — Vgl. auch kritische Gegenbemerkungen von J. A. R. Newlands, Chem. News XI, 156.

Chemische Nomenclatur.

weniger angemessen ist (1), so beschränken wir uns auf die Anführung des Folgenden. Williamson restituirt den Säureanhydriden den Namen Säuren und bezeichnet die Säurehydrate als Wasserstoffsalze. Die Aequivalente mehratomiger Elemente oder Verbindungen bezeichnet Er durch Brüche, z. B. $\frac{\Theta}{2}$, $\frac{N}{3}$, $\frac{C}{4}$. Das + Zeichen wendet Er nur zur Verbindung zweier auf einander einwirkender Substanzen, nicht aber innerhalb einer Molecularformel an. — Williamson hebt noch hervor, daſs es bis jetzt an einer Bezeichnung für die freien und gebundenen Verwandtschaftseinheiten der Elemente fehle; Er ist der Ansicht, daſs die Bestimmung der gesammten specifischen Wärme der Elemente und der Verbindungen hierzu die nöthigen Daten liefern werde. Die chemische Formel soll neben der Zusammensetzung auch ausdrücken, wieviel specifische Wärme die Elemente einer Verbindung weniger enthalten, als im freien Zustand.

J. J. Waterston (2) hat die von Ihm vorgeschlagene Notation (3) abermals befürwortet und an Beispielen erläutert.

Temperaturbestimmung.

Ch. Dufour (4) lehrt durch eine leichte Rechnung aus drei in gleichen Zeitabständen gemachten Beobachtungen eines Thermometers, das noch nicht im Temperaturgleichgewicht mit seiner Umgebung steht, die Temperatur dieser Umgebung zu finden. Die Differenzen der Temperatur des Thermometers ändern sich nämlich (Newton's Gesetz) nach einer fallenden geometrischen Reihe,

(1) Eine der Williamson'schen ähnliche Nomenclatur hat übrigens C. Weltsien (in Seiner Schrift : Systematische Uebersicht der Silicate, Gieſsen 1864) für die Silicate in Anwendung gebracht. — (2) Phil. Mag. [4] XXVII, 278. — (3) Jahresber. f. 1863, 13. — (4) Compt. rend. LIX, 1007.

Temperaturbestimmung.

während die Zeit nach arithmetischer Reihe fortschreitet. Nun kann man nach einem leicht zu verstehenden algebraischen Satz aus drei gleichweit von einander abstehenden Gliedern einer geometrischen Reihe berechnen, um welchen Zahlenwerth das mittlere Glied von dem Ausgangspunkt Null der geometrischen Reihe absteht. Multiplicirt man nämlich die zwei Differenzen erster Ordnung und dividirt durch die eine Differenz zweiter Ordnung, welche aus den drei Gliedern gezogen werden können, so erhält man die gesuchte Zahl. Wird der gefundene Quotient von der in dem mittleren Zeitmoment gemachten Temperaturbeobachtung abgezogen, so hat man die gesuchte Temperatur der Umgebung. Z. B. :

		1. Diff.	2. Diff.
Zur Zeit 1' steht das Thermometer auf	17°,1		
		3,9	
" " 2' " " " "	13°,2		1,2
		2,7	
" " 3' " " " "	10°,5		

$$\text{Temperatur der Umgebung : } 13^{0},2 - \frac{3,9 \times 2,7}{1,2} = 4^{0},4.$$

W. Reissig beschreibt (1) ein von Ihm nach Ideen von Quincke construirtes Pyrometer, von welchem hier nur über den Grundgedanken berichtet werden kann. Es wird in indirecter Weise der Leitungswiderstand bestimmt, den ein electrischer Strom findet, wenn er durch einen dünnen, der hohen, zu messenden Temperatur ausgesetzten Platindraht geht und von der Formel

$$w = (1 + \alpha t)\, W$$

Gebrauch gemacht, welche aussagt, der Leitungswiderstand w bei einer Temperatur t könne auf lineare Weise aus dem Leitungswiderstande W bei 0° erschlossen werden. Für α nimmt Reissig nach einer Angabe von W. Siemens die Zahl 0,00376 an. Dingler bemerkt in einer Redactionsnote, es sei erstens nicht untersucht, ob der Leitungswiderstand bei höheren Temperaturen der Temperaturzunahme proportional wächst und dann, daſs Bec-

(1) Dingl. pol. J. CLXXI, 351.

querel den Werth von α nur etwa halb so grofs als Siemens, nämlich zu 0,00186, angiebt. Reissig hat mit Seinem Instrumente gefunden, dafs die leere, kirschroth glühende Retorte einer Holzgasfabrik, als sie nach den empirischen Regeln für bereit zur Aufnahme des Holzes angesehen wurde, die Temperatur von 720 bis 840° im Innern zeigte.

Wärmestrahlungsvermögen.

Magnus (1) hat gefunden, dafs eine Gasflamme, welche man dadurch leuchtend gemacht hatte, dafs an einer tieferen Stelle etwas Natron in sie gebracht wurde, etwa ein Drittel mehr Wärme ausstrahlte, als die nicht leuchtende Gasflamme. Bei dem Versuch war gehindert, dafs das eingebrachte Natron selbst gegen die Thermosäule strahlen konnte. Die Zunahme der Wärmestrahlung ist den in der ganzen Flamme vertheilten Natrontheilchen (Dämpfen?) zuzuschreiben. Die Strahlung war also stärker, obgleich die Temperatur der Flamme im Ganzen niederer war, da sie ja das Natron und den Platinstreifen, auf welchem diefs eingebracht wurde, glühend halten mufste. Eine Scheibe reinen Platins in die Flamme gehalten und gegen die Säule frei strahlen gelassen, gab eine nahe doppelt so grofse Ausstrahlung als die nicht leuchtende Flamme, obgleich auch hier die Temperatur der Flamme sank. Es machte geringen Unterschied, ob die Platinplatte dicker oder dünner war, allein ihre Strahlung wurde noch um die Hälfte stärker, wenn man sie mit kohlens. Natron überzog. Brachte man gar noch an einer tieferen Stelle Natron in die Flamme, so dafs das mit kohlens. Natron überzogene Platinblech schon in einer Natriumflamme glühte, so war die Strahlung nahe dreimal so stark, als in der nichtleuchtenden Flamme. Aehnlich wie Natron verhielten sich Lithion- und Strontiumsalze.

(1) Pogg. Ann. CXXI, 510; Berl. Acad. Ber. 1864, 166; N. Arch. ph. nat. XX, 171; Ann. ch. phys. [4] II, 497; Instit. 1864, 367; Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 106.

Wärmestrahlungsvermögen.

Die Ausstrahlung des festen Körpers in der mit Natrondämpfen erfüllten Flamme war stets nur sehr wenig kleiner als die Summe der Ausstrahlungen des festen Körpers allein und der Dämpfe allein, was Magnus als Anzeichen betrachtet, dafs die Natrondämpfe oder Natrontheilchen in der Flamme nur sehr wenig von der durch den festen oder tropfbarflüssigen Körper ausgesendeten Wärme absorbiren. Die Versuche lehrten, dafs bei gleicher Temperatur das glühende Natron ein sehr viel gröfseres Wärmeausstrahlungsvermögen hat, als Platin. Sie zeigen allgemeiner, dafs gasförmige Körper sehr viel weniger Wärme ausstrahlen als feste oder tropfbarflüssige. Magnus sucht aus den Wärmestrahlen der Sonne etwas über deren Constitution zu erkunden; Er sagt, nach dem eben angeführten Resultate könne kaum angenommen werden, der Sitz der Sonnenwärme sei eine gasförmige oder dampfförmige Photosphäre.

Salm-Horstmar (1) stellt die Frage, ob nicht die erhöhte Wärmestrahlung eines mit kohlens. Natron überzogenen Platinbleches dadurch zu verstehen sei, dafs die farblosen, nicht flüchtigen, durchsichtigen Körper in der Glühhitze weniger leuchtende Strahlen aussenden als undurchsichtige Körper, dafür aber mehr nicht leuchtende Strahlen, also dunkele Wärmestrahlen von gröfserer Intensität.

Diathermansie.

H. Knoblauch (2) hat eine sehr ausführliche Untersuchung über den Durchgang der strahlenden Wärme durch polirtes, mattes und berufstes Steinsalz und über die Diffusion der Wärmestrahlen bekannt gemacht, von welcher hier im Berichte nur Weniges aufgenommen werden kann. Er hat zunächst durch eine grofse Zahl von Versuchen den von Melloni aufgestellten Satz, dafs chemisch

(1) Pogg. Ann. CXXIII, 658. — (2) Pogg. Ann. CXX, 177; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XIX, 244; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 267.

Diathermansie.

reines klares Steinsalz jede Art von Wärmestrahlen in gleichem Verhältniſs hindurchlasse, gegen welchen mehrfach Einsprache erhoben worden ist (1) und gegen welchen Knoblauch selbst Zweifel gekommen waren, als richtig erkannt. Wenn in Seinen Versuchen zuweilen die Absorption durch klares polirtes Steinsalz ungleich sich ergab, so rührte dieſs von Reflexionen her, welche in ungleicher Weise die nicht parallelen Strahlen verschiedenen Ursprungs an den Seitenwänden der Steinsalzplatten erfahren hatten, und die Ungleichheiten verschwanden, wenn solche Reflexionen unmöglich gemacht wurden. Bei Wärmespectren, die mit Prismen aus verschiedenen Substanzen gefertigt, von den Sonnenstrahlen entwickelt werden, fällt das Maximum der Wärme bekanntlich an verschiedene Stellen. Nachdem aber constatirt ist, daſs die Wärmestrahlen jeder Farbe gegen Steinsalz in gleicher Weise sich verhalten, hat es ein erhöhtes Interesse gewonnen, nachzusehen, wohin dieses Maximum fällt, wenn ein klares Steinsalzprisma angewendet wird. Knoblauch fand dasselbe in dem dunklen Raume jenseits des Roth; Er fand ferner, daſs innerhalb des sichtbaren Theiles des Spectrums die Wärmeverhältnisse bei einem Steinsalz- und einem Flintglasprisma übereinstimmen.

Die folgenden Zahlen geben an, wieviel von 100 an der Vorderfläche ankommenden Strahlen die Steinsalzplatte von angegebener Dicke durchläſst, und zwar wurden die Zahlen der ersten Columne erhalten als die Wärmestrahlen entweder direct von der Sonne kamen, oder von irgend einer von 11 genannten Substanzen vorher reflectirt waren; die der zweiten Spalte beziehen sich auf Versuche, bei welchen die Strahlen zuvor durch eine von 12 verschieden thermochroïschen Platten gegangen waren; die der dritten Spalte auf solche, bei welchen die Strahlen entweder von

(1) Vgl. Tyndall, diesen Jahresber. S. 81.

Diathermansie.

der Sonne, oder der Argand'schen Lampe, oder einem heißen (nicht leuchtenden) Metallcylinder herrührten. Die einzelnen Steinsalzplatten sind verschiedenen Ursprungs und deſshalb sind die mit den nicht identischen Platten erhaltenen Zahlen untereinander nicht streng vergleichbar:

Dicke der Steinsalzplatten mm	I.	II.	III.
5,0	87	90-89	83
6,0	80	83-82	77-77$^1/_2$
7,0	—	—	79
13,5	89-91	87	78-77$^1/_2$
17,5	—	94-95	78
22,5	—	—	68$^1/_2$-69.

Rauhes und trübes Steinsalz verhält sich hinsichtlich der Durchstrahlbarkeit nicht mehr gegen die Wärmestrahlen verschiedenen Ursprungs gleich. Allgemein wird die Durchstrahlung desto mehr geschwächt, je rauher die Oberflächen der diathermanen Substanzen sind (rauhes Steinsalz, matt geschliffene Gläser), allein die Verminderung stellt sich bedeutender für Sonnenwärme heraus, als für die von einer Argand'schen Lampe ausgegangenen, oder gar für die von einer dunklen Wärmequelle herrührenden Strahlen. Die Trübheit der Medien (Milchglas) wirkt für sich in einer ähnlichen Weise. Als wesentlich Bestimmendes bei dem Durchgange der Wärmestrahlen durch rauhe und trübe Schirme wird bezeichnet, ob parallele oder von einer gröſseren oder geringeren Anzahl von Punkten, mehr oder minder mannigfach gerichtete Strahlen auf dieselbe auffallen.

Knoblauch giebt ferner an, daſs bei dem Durchgange der strahlenden Wärme durch mit Ruſs bedecktes Steinsalz und durch dünne, auf Glas aufgetragene Metallschichten, eine auswählende Absorption stattfindet, aber keine Diffusion, welche im ersteren Falle sich jedoch aus anderen Gründen, nämlich in Folge eines Anlaufens der Steinsalzplatte beim Vorgange des Beruſsens, zeigen kann. Knoblauch bestätigt damit eine Behauptung Melloni's

Diathermansie.

und widerspricht einer Vermuthung von Forbes. Er giebt Mittel an, wie das Vorhandensein einer auswählenden Absorption einerseits, einer diffundirenden Wirkung andererseits am besten erkannt werden und verschiedene Diffusionsgrade mit einander verglichen werden können. Hinsichtlich einiger Verhältnisse, welche auf die Diffusion der Wärmestrahlen von Einfluſs sind, muſs auf die Abhandlung, insbesondere auf die am Schlusse derselben gegebene Zusammenstellung der Resultate verwiesen werden. Das gleiche gilt in Betreff verschiedener anderer Punkte, über welche hier nicht berichtet werden kann.

Knoblauch erkannte, daſs es zwischen der glatten und zweiseitig rauhen Oberfläche diathermaner Schirme mechanische Beschaffenheiten der Oberflächen gebe, die für sich, ganz abgesehen von jedem Vorgange im Innern der Substanz, eine „Färbung" der hindurchgestrahlten Wärme herbeiführen, was nöthigt, die Diffusion und die auswählende Absorption in ihren Wirkungen aufmerksam von einander zu unterscheiden. Geschmolzenes, chemisch reines Kochsalz bewirkte eine Diffusion, äuſserte aber keine auswählende Absorption, während ein mechanisch und chemisch unreines Stück Steinsalz beide Wirkungen ausübte.

C. G. Jungk (1) sucht das ungleiche Verhalten einer rauhen und einer trüben Steinsalzplatte gegen Wärmestrahlen verschiedenen Ursprungs theoretisch zu erklären, indem Er mit Knoblauch annimmt, daſs der Abstand und die Ausdehnung der Wärmequelle die Ursache des ungleichen Verhaltens sein müssen. Er denkt sich die Rauhigkeit einer Platte darin bestehend, daſs auf einer idealen Oberfläche (Ebene) Kugelabschnitte sitzen, convexe oder concave, von desto gröſserem Radius, je rauher die Oberfläche ist. Die von einem Punkt ausgehenden Wärme-

(1) Pogg. Ann. CXXIII, 146.

Diathermansie.

strahlen werden nach dem Brechungsgesetze nach verschiedenen Richtungen zerstreut, und nach den bestimmten Richtungen, welche die Thermosäule treffen können, werden um so weniger Strahlen gebrochen, als die Wärmequelle weiter entfernt und weniger ausgedehnt ist, d. h. je mehr sich die einfallenden Strahlen dem Parallelismus nähern und von der Quelle, die wirklich parallele Strahlen sendet, am allerwenigsten. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich an der Hinterfläche. Jungk findet, daſs deſshalb von der Sonne am wenigsten Strahlen durch eine rauhe diathermane Platte zur dahinterstehenden Thermosäule gelangen können, mehr von einer Argand'schen Lampe, noch mehr (in Knoblauch's Versuchen) von dem erhitzten, ausgedehnten und nahestehenden Metallblech. Er findet ferner, daſs dickere Platten eine stärkere Verminderung bewirken müssen, als dünne, und endlich, daſs auch die Entfernung der Thermosäule von der diathermanen Platte von Einfluſs sein muſs, da bei weiterem Abstande derselben nur noch eine kleinere Zahl von Richtungen der Strahlen vorhanden ist, nach welchen die Säule getroffen wird. Dieſs Resultat steht in Einklang mit Knoblauch's Beobachtungen. Die Trübheit der Medien denkt sich Jungk dadurch hervorgebracht, daſs kleine durchsichtige Kugeln gleichmäſsig in der anders brechenden Hauptmasse vertheilt sind. Mit dieser Annahme erklärt sich dann der Einfluſs der Trübheit in ähnlicher Weise, wie jener der Rauhigkeit. Hinsichtlich des Weiteren muſs auf die Abhandlung verwiesen werden.

J. Tyndall (1) hat die Absorption der Wärmestrahlen in Flüssigkeiten und in deren Dämpfen untersucht. Wärmequelle war zunächst eine, durch den galvanischen Strom glühend gemachte Platindrahtspirale; die Flüssigkeiten

(1) Phil. Mag. [4] XXVIII, 438, 508.

Diathermansie.

und Dämpfe waren in einem, durch klare Steinsalzplatten geschlossenen Behältnifs. Folgendes sind die Resultate, wobei die Zahlen angeben, wieviel von 100 ankommenden Wärmestrahlen absorbirt werden.

Absorption der von einem, durch Galvanismus hellrothglühend gehaltenen Platindraht ausgestrahlten Wärme in Flüssigkeiten.

Flüssigkeiten	Dicke der Flüssigkeitsschichte in Theilen eines englischen Zolles				
	0,02	0,04	0,07	0,14	0,27
Schwefelkohlenstoff	5,5	8,4	12,5	15,2	17,3
Chloroform . . .	16,6	25,0	35,0	40,0	44,8
Jodmethyl . . .	36,1	46,5	53,2	65,2	68,6
Jodäthyl	38,2	50,7	59,0	69,0	71,5
Benzol	43,4	55,7	62,5	71,5	73,6
Amylen	58,3	65,2	73,6	77,7	82,3
Schwefeläther . .	63,3	73,5	76,1	78,6	85,2
Essigäther . . .	—	74,0	78,0	82,0	86,1
Ameisenäther . .	65,2	76,3	79,0	84,0	87,0
Alkohol	67,2	78,6	83,6	85,3	89,1
Wasser *) . . .	80,7	86,1	88,8	91,8	91,0

*) Richtiger : concentrirte Kochsalzlösung.

Wird durch Absorption die Intensität der Strahlen auf dem Wege dx im Verhältnifs von 1 : 1 — a d x geschwächt, so verhält sich die Intensität der durch die Dicke x hindurchgelassenen Strahlen zur Intensität der eintretenden Strahlen, wie $e^{-ax} : 1$. Es ergeben sich hieraus für die Intensitäten J_1, J_2, J_3 . . . der durch die Dicken x_1, x_2, x_3 . . . derselben Substanz gelassenen Strahlen, die Gleichungen

$$\frac{\log J_1 - \log J_2}{x_2 - x_1} = \frac{\log J_1 - \log J_3}{x_3 - x_1} = \frac{\log J_m - \log J_n}{x_n - x_m} .$$

Tyndall's Angaben entsprechen dieser theoretischen Anforderung nicht. B.

Tyndall hat durch passende Stromregulirung die Wärmequelle möglichst identisch gehalten und nun die Absorption in den Dämpfen der vorstehenden Flüssigkeiten gemessen, wobei alle Dämpfe eine gleiche Spannkraft von 0,5 Zoll (engl.) hatten und die Dampfschichten eine Dicke von 49,6 Zoll. Die gefundenen Zahlen sind :

Namen der Dämpfe	Absorption	Namen der Dämpfe	Absorption
Schwefelkohlenstoff .	4,7	Amylen	27,5
Chloroform	6,5	Alkohol	28,1
Jodmethyl	9,6	Ameisenäther	31,4
Jodäthyl	17,7	Schwefeläther . . .	31,9
Benzol	20,6	Essigäther	34,6

Diathermansie.

Ordnet man die Substanzen nach ihrer Absorption, so ist die Folge für flüssigen und dampfförmigen Zustand dieselbe, vom schwächst absorbirenden Schwefelkohlenstoff an bis zum Amylen einschliefslich. Die stärker absorbirenden aber folgen für den flüssigen Zustand in der Ordnung: Schwefeläther, Essigäther, Ameisenäther, Alkohol, Wasser, und für den Dampfzustand in der Ordnung: Alkohol, Ameisenäther, Schwefeläther, Essigäther.

Es sind hier die Vergleichungen ausgeführt für Flüssigkeitsschichten gleicher Dicke und Dampfschichten von gleicher Dicke und gleicher Spannung. Also sind die durchstrahlten Mengen der Substanz wegen der ungleichen Dichte in beiden Fällen weder gleich, noch proportional. Tyndall hat nun mit Hülfe der Dampfdichten und der spec. Gewichte der Flüssigkeiten die zu durchstrahlenden Dampfmengen so berechnet, dafs sie proportional der durchstrahlten Flüssigkeitsmenge im ersten Falle wurden. Er fand dann die Dämpfe genau dieselbe Ordnung nach ihrem Absorptionsvermögen einhaltend als die Flüssigkeiten, so dafs aus der Stellung einer Flüssigkeit als Absorbirer oder Strahler, sofort auch auf die Stellung ihres Dampfes geschlossen werden kann. Und da Wasser (Salzlösung) stärker die Wärme absorbirt als irgend eine andere Flüssigkeit, so absorbirt Wasserdampf die Wärme stärker als irgend ein anderer Dampf bei gleicher Masse. Folgende Zahlen gibt Tyndall für die Absorption der Wärmestrahlen durch Dämpfe, deren Massen proportional sind gleichen Volumen der Flüssigkeiten.

Namen der Dämpfe	Spannung in Zoll.	Absorption	Namen der Dämpfe	Spannung in Zoll.	Absorption
Schwefelkohlenstoff	0,48	4,3	Amylen	0,26	19,0
Chloroform . . .	0,86	6,6	Schwefeläther . .	0,28	21,5
Jodmethyl . . .	0,46	10,2	Essigäther . . .	0,29	22,2
Jodäthyl	0,36	15,4	Ameisenäther . .	0,36	22,5
Benzol	0,32	16,8	Alkohol	0,50	22,7

Hinsichtlich einiger Andeutungen Tyndall's über die Abhängigkeit der absorbirenden und strahlenden Kraft

Diathermansie.

der Substanzen von der Menge der in ihnen enthaltenen Atome und der Complicirtheit der chemischen Formel, mufs auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

Wenn das Jodmethyl durch ausgeschiedenes oder auch weiter zugesetztes Jod ganz undurchsichtig geworden war, so fand Tyndall seine Absorptionskraft für die Wärme doch ungeändert. Ebenso absorbirte klarer Schwefelkohlenstoff und eine, schon in mäfsig dicken Schichten vollkommen für das Licht undurchdringliche Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, merklich gleich stark die, von der glühenden Platinspirale kommenden Wärmestrahlen.

Die Temperatur der strahlenden Wärmequelle ist von Einflufs auf die Gröfse der von den Dämpfen ausgeübten Absorption. In Tyndall's Versuchen wurde durch passende Abänderung der Stromstärke dieselbe Platinspirale zu verschiedenen Temperaturen erhitzt. Es ergab sich :

Absorption der Wärme durch Dämpfe von 0,5 Zoll Spannung.

Namen der Dämpfe	Wärmequelle, Platinspirale			
	kaum sichtbar glühend	hellroth glühend	weifs glühend	dem Schmelzen nahe
Schwefelkohlenstoff . . .	6,5	4,7	2,9	2,5
Chloroform	9,1	6,8	5,6	3,9
Jodmethyl	12,5	9,6	7,8	—
Jodäthyl	21,0	17,7	12,8	—
Benzol	26,3	20,6	16,5	—
Amylen	35,8	27,5	22,7	—
Schwefeläther	43,4	31,4	25,9	23,7
Ameisenäther	45,2	31,9	25,1	21,3
Essigäther	49,6	34,6	27,2	—

Bei zunehmender Temperatur der Platinspirale gesellen sich mehr und mehr Strahlen kürzerer Wellenlänge (sichtbare) zu jener von gröfserer Wellenlänge. Versuche zeigen nun, dafs die von einer undurchsichtigen Jodlösung oder von Kienrufs durchgelassene Wärmemenge beständig wächst, wenn die Temperatur der Wärmequelle höher wird, und da die genannten Substanzen die Strahlen kurzer Wellenlänge vollständig absorbiren, so wird geschlossen, dafs mit

Diathermansie.

Erhöhung der Temperatur der Wärmequelle, neben dem Auftreten von Schwingungen kurzer Periode, auch die Amplitude der schon bei niederen Temperaturen bestehenden Schwingungen längerer Periode zunehme. Ferner wird geschlossen, dafs ein glühender Körper wie die Sonne nothwendig unter seinen Ausstrahlungen auch solche haben müsse, wie sie von dunkelen Körpern ausgesendet werden.

Die Reihenfolge der nach ihrer absorbirenden Kraft geordneten Dämpfe ändert sich, wie schon die mitgetheilte Tabelle erkennen läfst, mit der Temperatur einer und derselben Wärmequelle. Allein sie ist auch eine andere, wenn zwar die Temperatur der Wärmequelle dieselbe ist, aber diese selbst sich ändert, so z. B. ist, verglichen mit Jodmethyl, Chloroform der schwächer absorbirende Dampf, wenn eine Platinspirale, der stärker absorbirende, wenn Kienrufs derselben Temperatur als Wärmequelle dient. Die Absorption der Wärmestrahlen durch Schwefelkohlenstoffdampf und durch Chloroformdampf verhält sich wie 100 : 122, wenn die Wärmequelle eine leuchtende Gasflamme ist; sie verhält sich wie 100 : 56, wenn die Wärmequelle die nicht leuchtende Gasflamme einer Bunsen'schen Lampe ist. Die absorbirende Kraft des Chloroforms ist mehr als dreimal so grofs als jene des Schwefelkohlenstoffdampfs, oder nur etwa halb so grofs, je nachdem der mit Kienrufs geschwärzte Leslie'sche Würfel von 100° Temperatur als Wärmequelle dient oder die blafsblaue Flamme einer Bunsen'schen Lampe.

Ausgehend von dem Gedanken, dafs der strahlende Körper in den Flammen das Verbrennungsproduct sei, welcher Gedanke später durch Versuche bewahrheitet wurde, hat Tyndall die Absorption der Wärmestrahlen einer Wasserstoffflamme, also des glühenden Wasserdampfs, einer Kohlenoxydgasflamme, also der glühenden Kohlensäure, untersucht. Es ergaben sich, wenn mit der Luft des Laboratoriums (gewöhnlicher Spannkraft) experimentirt wurde :

Absorption der Wärmestrahlen in atmosphärischer Luft.

Diathermansie.

	Wärmequelle			
	Wasserstoffflamme	Kohlenoxydgasflamme	Platinspirale glühend durch galv. Strom, von der Temp. der Wasserstoffflamme	Platinspirale glühend in einer Wasserstoffflamme
Getrocknete Luft . .	0	0	0	0
Feuchte Luft des Zimmers	17,2-20,8	16,1	5,8	8,6
Trockene, aber kohlensäurehaltige Luft .	—	13,8	—	—

Ferner:

Absorption der Wärmestrahlen in Gasen.

Spannkraft des Gases in Zollen	Wärmequelle : Kohlenoxydflämmchen				Wärmequelle : Wasserstoffflamme	
	Luft aus der Lunge	Trockene Kohlensäure	Trockenes ölbildendes Gas	Kohlenoxydgas	Kohlensäure	Oelbildendes Gas
1	12,0	48,0	23,2	29,0	7,4	16,2
2	—	55,5	34,7	43,5	12,8	24,8
3	25,0	60,3	44,0	—	—	—
4	—	65,1	50,6	56,4	14,9	32,4
5	33,3	68,6	55,1	—	—	—
10	—	74,3	65,5	65,5	—	—
30	50,0	—	—	—	25,7	58,8

Für Strahlen, die von einem festen glühenden Körper ausgehen, ist Kohlensäure eine der am schwächsten absorbirenden Gase, während sie sehr stark jene Strahlen absorbirt, die von glühender Kohlensäure ausgesendet werden, viel stärker als ölbildendes Gas thut, welches bekanntlich ein mit sehr grofsem Absorptions- und Emissionsvermögen begabter Körper ist.

Absorption der Wärmestrahlen einer

	Kohlenoxydflamme	Wasserstoffflamme
Schwefelkohlenstoffdampf (0,5 Zoll Spannung)	9,8	11,9
Chloroformdampf	10,7	13,4
Ameisenätherdampf	25,8	49,3
Schwefelätherdampf	32,1	42,2

Diathermansie.

Tyndall's Versuche über die Absorption der Wärmestrahlen in Flüssigkeiten ergaben im Wesentlichen Folgendes :

Name der Flüssigkeit	0,7 Zoll dicke Schicht				0,04 Zoll dicke Schicht	
	Wärmequelle				Wärmequelle	
	Wasserstoffflamme		Wasserstoffflamme mit Platinspirale	Kleine Gasflamme, leuchtende	Wasserstoffflamme	Wasserstoffflamme mit Platinspirale
Schwefelkohlenstoff	27,7 oder	29,6	14,0	53,2	22,8	12,8
Chloroform	49,3	49,3	31,0	39,8	46,0	27,2
Jodmethyl	—	73,8	63,8	—	68,4	57,6
Jodäthyl	75,6	75,8	67,4	72,3	69,7	63,2
Benzol	82,3	82,1	71,2	79,4	75,8	67,4
Amylen	87,9	87,6	75,7	86,1	85,1	74,2
Schwefeläther	92,6	91,9	78,0	93,3	86,9	77,4
Ameisenäther	93,5	—	—	93,3	—	—
Essigäther	93,9	93,4	81,5	94,4	89,9	81,7
Alkohol	—	94,2	87,7	94,1	90,6	85,3
Wasser	100,0	98,0	93,6	97,1	96,8	92,5

Die aufserordentlich starke Absorption durch Wasser wurde noch für verschiedene Dicken untersucht und, wenn als Wärmequelle eine Wasserstoffflamme diente, folgende Absorptionen gefunden (1) :

Dicke der Schicht				
0,02 Zoll	0,04 Zoll	0,07 Zoll	0,14 Zoll	0,27 Zoll
94,2	97,2	98,9	99,5	100.

Die Folge der nach ihrer absorbirenden Kraft geordneten Flüssigkeiten ändert sich mit der Wärmequelle. Tyndall hat constatirt, dafs, wenn zwei Flüssigkeiten eine solche Aenderung in ihrer Stellung erfahren, die Dämpfe dieser Flüssigkeiten unter denselben Verhältnissen eine ähnliche Aenderung ihrer Stellung in der nach der Absorptionsfähigkeit geordneten Reihe erleiden.

Tyndall hat die Behauptung von de la Provostaye und Desains, dafs Steinsalz nicht, wie Melloni annimmt, gleich diatherman für Wärmestrahlen jeder Art

(1) S. die Anmerk. auf S. 25.

Diathermansie.

sei, bestätigt gefunden (1). Er giebt an, eine vollkommen klare und durchsichtige Platte Steinsalz absorbire 17,7 pC. der von einer Wasserstoffflamme ausgehenden Wärmestrahlen, hingegen 13, 15,6, 16,4 pC. der von einer Platinspirale ausgehenden Wärmestrahlen, wenn sie durch einen electrischen Strom bis zur Weifsgluth, heller Rothgluth, schwacher Rothgluth erhitzt war. Während eine reine Steinsalzplatte 24,0 pC. der von einer Wasserstoffflamme ausgegangenen Strahlen verschluckte, absorbirte dieselbe mit Kienrufs überzogene Platte 82,7 pC., woraus folgen soll, dafs der Kienrufs 58,7 pC. absorbire (2). Jodlösung, welche das Licht der hellsten Flamme ganz absorbirte, liefs gleichwohl 99 pC. der Wärmestrahlen (von grofser Wellenlänge) einer Wasserstoffflamme hindurch und absorbirte also nur 1 pC.

Theoretische Betrachtungen, hinsichtlich welcher auf die Abhandlung zu verweisen ist, führen Tyndall zum Schlufs, dafs, je besser ein Körper Wärme ausstrahle, desto schlechter er sie leite. Aus Versuchen von de la Provostaye und Desains, von Wiedemann und von Franz berechnet Tyndall folgende kleine Tabelle, welche Seinen Schlufs bestätigt :

Metall	Leitungsvermögen	Strahlungsvermögen
Silber	100	11
Gold	53	27
Messing	24	42
Zinn	15	90
Platin	8	100.

(1) Vgl. Knoblauch, diesen Jahresber. S. 21.

(2) Von 100 auffallenden Strahlen läfst die Kienrufsschichte $100 . e^{-ax}$ durch, wenn x ihre Dicke und a die Absorptionsconstante des Rufses ist. Von den $100 . e^{-ax}$ auf das Steinsalz fallenden Strahlen läfst die Steinsalzplatte $100 . e^{-ax} . e^{-by}$ durch, wenn y die Dicke, b die Absorptionsconstante des Steinsalzes ist. Die Versuche ergaben $100 . e^{-ax} . e^{-by} = 17,3$ und $100 . e^{-by} = 76,0$. Also ist $100 . e^{-ax} = 0,227$ und der Kienrufs absorbirt hiernach 77,3 pC., nicht 58,7, wie Tyndall rechnet. *B.*

Spec. Wärme fester und flüssiger Körper, Bestimmungsmethode.

In der schon im vorigen Jahresbericht S. 46 ihrem wesentlichen Inhalte nach besprochenen Abhandlung von C. Pape über die spec. Wärme wasserfreier und wasserhaltiger schwefels. Salze ist eine Kritik der Regnault'schen Arbeiten über die spec. Wärme gegeben und die Behauptung aufgestellt, Dessen Angaben verdienten nicht das Vertrauen und besäſsen nicht den Grad der Zuverlässigkeit, welche ihnen bisher zuerkannt wurden. Veranlassung zu Seiner Kritik findet Pape in der Bemerkung, daſs Regnault's Angaben alle höher sind, als die von Neumann für gleichnamige Substanzen (1). Pape tadelt Regnault's Berechnungsart, Apparat und Verfahren. Regnault antwortet (2) ausführlich auf diese Kritik und C. Bohn schlieſst sich mit weiteren Bemerkungen an (3). Endlich replicirt Pape auf diese zwei Abhandlungen (4). Regnault sagt (5), der Sinn Seiner Correctionsmethode sei von Pape nicht verstanden worden. Er legt in einem Beispiele Seine ganze Berechnungsmethode ausführlich dar (6) und beschreibt zugleich mit allen Einzelnheiten Sein Verfahren. Pape steht auch nicht an (7), zuzugeben, daſs Er in dieser Darstellung den Fehler nicht aufzufinden vermöge, den Er früher in Beziehung auf Regnault's Correctur hervorgehoben habe. Pape macht darauf aufmerksam, daſs in Regnault's Versuchen die Temperatur des erhitzten Körpers, wie sie von einem damit in Berührung stehenden Thermometer angegeben wird und in die Berechnung eingeht, stets be-

(1) In der Vergleichung von Neumann's und Regnault's Zahlen (Pogg. Ann. CXX, 579) benutzt Pape nicht die besseren *Endresultate*, wie sie Neumann (Pogg. Ann. XXIII, 37) angiebt, sondern andere, weniger genaue Bestimmungen dieses Physikers; für fünf der verglichenen Substanzen würde durch Benutzung der besseren Neumann'schen Zahlen der hervorgehobene Unterschied nicht unbedeutend kleiner ausfallen. *B.* — (2) Pogg. Ann. CXXII, 257. — (3) Pogg. Ann. CXXII, 289. — (4) Pogg. Ann. CXXIII, 277. — (5) Pogg. Ann. CXXII, 266. — (6) a. a. O. 277. — (7) Pogg. Ann. CXIII, 281.

Spec. Wärme fester und flüssiger Körper, Bestimmungsmethode.

trächtlich niederer sei, als die Temperatur der Dämpfe, welche den Heizraum umgeben, in welchem der Körper aufgehängt ist, während im Heizraume des Neumann'schen Apparats der Körper genau die Temperatur der heizenden Dämpfe annehme. Er erklärt jene Temperaturdifferenz durch die Wirkung kalter Luftströme, welche von aufsen in den unvollkommen geschlossenen Heizraum eindringen. Er behauptet, defshalb könne der Körper nicht seiner ganzen Masse nach die gleiche Temperatur haben wie das central angebrachte Thermometer und damit sei eine Fehlerquelle in Regnault's Verfahren entdeckt. Regnault erwiedert, dafs nur in Seinem älteren, nicht aber in Seinem neuen, auf gleichen Principien beruhenden, aber in anderen Dimensionen ausgeführten Apparate ein Zurückbleiben der Temperatur des Körpers im Heizraume gegen die Temperatur der Dämpfe stattfinde, dafs die Erklärung nicht von kalten Luftströmen herzunehmen sei, sondern ganz anders sich herausstelle, wie mitgetheilte Versuche lehren; dafs die erhitzten Körper in seinen Versuchen durch die ganze Masse von gleicher Temperatur seien, wie eigens angestellte Versuche darthun sollen; dafs man mit Seinem alten und Seinem neuen Apparat dieselben Zahlen für die spec. Wärme erhalte; dafs diefs der Fall sei, wenn man die Körper in grofsen oder in kleinen Stücken anwende, was zugleich eine Widerlegung von Pape's Behauptung giebt, Regnault's Vernachlässigung der inneren Leitungsfähigkeit der Substanzen bringe einen Fehler in Seine Resultate, einen besonders grofsen, wenn der Körper in sehr dicken Stücken angewendet werde. Endlich theilt Regnault Versuche mit, in welchen der Heizraum nach unten ganz offen blieb, also die kalten Luftströme Pape's sich reichlichst und mit gröfster Bequemlichkeit herstellen konnten; auch diese Versuche liefsen die spec. Wärme nicht anders finden, als die früheren.

Spec. Wärme fester und flüssiger Körper, Bestimmungsmethode.

Regnault's neue Versuche zur Widerlegung der Pape'schen Anfechtung sind mit Kalkspath, einem Stoff, bei welchem die gerügten Fehler in besonders merklichem Grade sich zeigen müfsten, angestellt. In den verschiedenen Versuchsreihen wurde das Mineral bald in grofsen Stücken, bald in kleinen angewendet, bald in ein Körbchen aus Messingdraht gelegt, bald einfach an Kupferdrähten aufgehängt; einigemal liefs man das Mineral mehrere Stunden noch im Heizraume, nachdem seine Temperatur nach Angabe des Thermometers schon stationär geworden war und wenig verschieden von jener der umgebenden Dämpfe, zu anderen Malen liefs man die Temperatur nicht stationär werden, sondern beendete die Erhitzung, wenn das Thermometer nur noch sehr langsam stieg und 1° bis 2° unter der Temperatur des umgebenden Dampfes war; man arbeitete mit geschlossenem und mit vollkommen geöffnetem Heizraum; — alle diese Aenderungen in den Versuchsbedingungen übten doch nur einen unmerklichen Einfluſs auf den für die spec. Wärme des Kalkspaths gefundenen Werth aus, der kaum von dem 1841 mit dem alten Apparat gefundenen abweicht.

Pape äufsert Bedenken über die Genauigkeit der Regnault'schen Zahlen, weil das Temperaturmaximum im Calorimeter ziemlich spät nach dem Eintauchen des erhitzten Körpers einzutreten pflegt und einige Zeit hindurch anhält. Es beruhen diese auf einem Mifsverständnifs der Regnault'schen Rechnungsmethode. Hinsichtlich einiger anderen Ausstellungen Pape's und der Entgegnungen Regnault's darauf mufs auf die Abhandlungen verwiesen werden. In Seiner Replik gibt Pape an, die Regnault'schen Erörterungen und Versuche zur Widerlegung der erhobenen Einwürfe seien für Ihn nicht überzeugend; Er giebt zwar zu, dafs alle die von Ihm bezeichneten Fehlerquellen, wenn man sie einzeln betrachte, keinen merklichen Einflufs auf das Resultat

haben, allein Er meint, ein solcher könne doch durch die Summe ihrer Wirkungen hervorgebracht werden.

Spec. Wärme fester und flüssiger Körper, Bestimmungsmethode.

C. Bohn (1) findet es unzulässig, dafs die Constanten der Function, welche nach Neumann's Theorie die Temperatur der Flüssigkeit des Mischgefäfses ausdrückt, aus der Anfangstemperatur im Moment des Eintauchens berechnet werde, da die Function auf das Newton'sche Abkühlungsgesetz gegründet sei, dieses aber im ersten Momente, wo die Temperaturdifferenz zwischen eingetauchtem Körper und Flüssigkeit 80° betrage, nicht gültig sei (2). Pape giebt die Berechtigung dieses Einwands im Principe zu, glaubt aber, der von Bohn nachgewiesene Fehler habe nur Einflufs während einer aufserordentlich kleinen Zeit und es sei dennoch die volle Gültigkeit der Neumann'schen Gleichungen anzunehmen, da schon 1 bis 2 Secunden nach dem Eintauchen bei Seinen Versuchen, die Temperaturdifferenz zwischen Körper und Flüssigkeit nur noch weniger als 20° betrage (3). Diefs ist aber ein Irrthum. Bohn's Einwand behält volle Kraft, mag die Temperaturdifferenz schon 1 bis 2 Secunden oder erst später hinreichend klein geworden sein, um das Newton'sche Gesetz anwenden zu können; — denn Pape benutzt zu seiner Rechnung nicht die Temperatur nach der in kurzer Zeit bewirkten Aenderung, sondern *vor* dieser Aenderung, und die unrichtig bestimmte Constante dient für die *ganze* Zeitdauer bis zum Eintritt des Maximums.

Bohn erklärt sich gegen die Wahl des Temperaturmaximums als Grundlage für die Berechnung, da demselben keine ausgezeichnete Bedeutung zukomme und die Zeit seines Eintritts sowie sein Werth zu stark von den störenden Wärmewirkungen der Umgebung beeinflufst sei. Er verlangt, man solle die Temperaturbeobachtung von

(1) Pogg. Ann. CXXII, 289. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 47. — (3) Pogg. Ann. CXXIII, 298.

Spec. Wärme fester und flüssiger Körper, Bestimmungsmethode.

Minute zu Minute noch einige Zeit fortsetzen, nachdem bereits *sicher* Ausgleichung der Temperatur zwischen Körper und Mischgefäfs stattgefunden habe. Eine der in den letzten Minuten beobachteten Temperaturen dient als Grundlage für die Berechnung, nachdem an ihr die Correctur angebracht ist, die sich ergiebt, wenn man nach dem Newton'schen Gesetz von Minute zu Minute rückwärts bis zum Moment des Eintauchens die durch die Umgebung bewirkte Temperaturänderung berechnet. Die Constante der Abkühlungsformel ergiebt sich aus der Beobachtung in den letzten Minuten, während welcher die äufseren Ursachen ganz ausschliefslich wirkten und die mittlere Temperatur des Mischgefäfses, welche zu kennen nöthig ist, sowie ihre Differenz gegen die Umgebung während der einzelnen Minuten ergeben sich direct durch die Beobachtung.

Bohn beschreibt auch noch ein etwas abgeändertes Verfahren, das zur Ermittelung der spec. Wärme aller Flüssigkeiten und solcher festen Substanzen dienen kann, die bei gegebenem Volum keine zu geringe Wärmecapacität haben. Die festen Körper oder die in dünnen Röhren eingeschlossenen Flüssigkeiten werden auf Null Grad abgekühlt, indem man sie in einer dünnen Metallkapsel, welcher sie möglichst gut anliegen, in schmelzendes Eis eingräbt. Aus dieser Metallkapsel können sie ohne anhängendes Eis mit der sicheren, ohne zweites Thermometer gekannten Temperatur 0° in das Mischgefäfs gebracht werden, welches Wasser enthält, das etwas wärmer als die Umgebung ist. Handelt es sich um Flüssigkeiten, so kann man diese auch in das Mischgefäfs bringen und durch einen auf 0° gekühlten Körper von bekanntem calorischem Werth (Stahlcylinder z. B.) abkühlen. Die eintretende Abkühlung, corrigirt nach den oben berichteten Grundsätzen, läfst leicht die gesuchte spec. Wärme berechnen. Ein Versuch wird mit allen Einzelnheiten als Beispiel mitgetheilt.

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

Von H. Kopp's ausgedehnten Untersuchungen über die spec. Wärme der starren und tropfbar-flüssigen Körper liegt nun der erste Theil, nämlich die Untersuchungen über die spec. Wärme starrer Körper, vollständig vor (1), nachdem schon früher eine vorläufige Mittheilung der allgemeinen Resultate erschienen war, welche bereits im vorjährigen Berichte besprochen worden ist (2).

In einer historischen Einleitung sind alle bis zur neuesten Zeit veröffentlichten Arbeiten über die spec. Wärme starrer Körper, über die Beziehungen der spec. Wärme zu dem Atomgewicht und über die Abhängigkeit derselben bei chemischen Verbindungen von der Zusammensetzung der letzteren besprochen und die mannigfachen Ansichten mitgetheilt, welche über die Gültigkeit der aufgestellten Gesetze und darüber geäufsert wurden, ob die Elemente mit den ihnen im freien Zustande zukommenden spec. Wärmen oder mit abgeänderten in chemische Verbindungen eingehen.

Kopp legt Seinen Betrachtungen nicht nur die besseren aus den bereits bekannten Angaben zu Grunde, sondern hat auch selbst eine sehr grofse Anzahl von Bestimmungen der spec. Wärme starrer anorganischer und organischer Substanzen gemacht. Er bediente sich dabei ausschliefslich der Mengungsmethode. Sein Verfahren zeichnet sich durch leichte und bequeme Ausführbarkeit, ausgedehnteste Anwendbarkeit, und insbesondere noch dadurch aus, dafs die einzelne Bestimmung der spec. Wärme nur wenige Minuten Zeit in Anspruch nimmt. Eine geringe Menge der zu untersuchenden Substanz, auf deren Reinheit die gewissenhafteste Aufmerksamkeit gerichtet wird, ist in kleinen Stücken (in Pulverform, wo es nicht anders möglich) mit einer nicht auf sie einwirkenden Flüssigkeit,

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 1, 289; im Ausz. Lond. R. Soc. Proc. XIII, 229. — (2) Jahresber. f. 1863, 48.

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

Wasser, oder in der Mehrzahl der Fälle Steinkohlentheer-Naphta, in einem dünnwandigen Glasrohr enthalten, wird so in einem Quecksilberbade bis zu höchstens 50° erwärmt und dann rasch in ein kleines, kühleres Wasser enthaltendes Calorimeter gebracht. Aus der beobachteten Wärmewirkung, für welche in Kopp's Versuchen und zu Seinen Zwecken eine umständliche Correctur nicht nothwendig erachtet wurde, ist leicht die spec. Wärme der angewendeten Substanz zu berechnen, wenn man den calorischen Werth des Glasrohrs und der gleichzeitig mit der Substanz darin enthaltenen Flüssigkeit kennt. Der Zusatz von Flüssigkeit hat den Nachtheil, daſs die eintretende Wärmewirkung nur zum Theil (meist zum kleineren) von der Substanz herrührt, allein den Vortheil, daſs eine raschere Ausgleichung der Temperaturen des eingetauchten Körpers mit dem Calorimeter oder mit dem Quecksilberbade stattfinden kann, daſs für die verschiedensten Substanzen eine möglichst gleichförmige Versuchsweise anwendbar ist und damit die verschiedenen Ergebnisse tauglicher zur Vergleichung werden. Die Genauigkeit der Bestimmungen bleibt nicht weit zurück hinter jener, welche durch die umständlichen, schwierigeren und sehr zeitraubenden Verfahren von Regnault und von Neumann gewonnen werden können und ist für Kopp's Zwecke vollkommen ausreichend. Die mittleren Temperaturen, bei welchen die Bestimmungen gemacht wurden, liegen etwa zwischen den Grenzen + 10° und 20°. Kopp nimmt die spec. Wärme des Wassers und ebenso die der Steinkohlentheer-Naphta als unveränderlich zwischen diesen Temperaturgrenzen an. Ueber die zahlreichen Bestimmungen der spec. Wärme kann hier nur insofern berichtet werden, als sich Besonderheiten zeigten oder wesentliche Abweichungen von den bisher bekannten Angaben herausstellten.

Für den natürlich vorkommenden krystallisirten Schwefel fand Kopp die spec. Wärme 0,163, während die kleinste verschiedener von Regnault angegebenen Zah-

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

len 0,1764 ist. Der Unterschied beider Ergebnisse beruht nach Kopp wenigstens zum Theil darauf, dafs Regnault den Schwefel bis auf 99°, das ist bis ziemlich nahe an die Schmelztemperatur (115°) erhitzt hat und damit schon Erweichungswärme in den Versuch bringt. Für amorphes Bor wird die spec. Wärme zu 0,254, hingegen für krystallisirtes zu 0,230 angegeben; doch sollen die Resultate nicht für zuverlässig gelten, wegen der Lockerheit des amorphen und der zweifelhaften Reinheit des krystallisirten Bor's.

Kopp's Angaben über die spec. Wärme des Kohlenstoffs sind beträchtlich geringer als die von Regnault veröffentlichten. Diese Angaben sind :

für Gaskohle	0,185	nach Kopp,	0,204	nach Regnault
„ natürlichen Graphit	0,174	„ „	0,202	„ „
„ Hohofengraphit	0,166	„ „	0,197	„ „

Ferner giebt Regnault für Thierkohle 0,261, für Holzkohle 0,241 und für Diamant 0,147. Kopp sieht nur diese letzte Bestimmung als eine sichere an. Alle anderen Versuche haben Seiner Meinung nach durch fremde Umstände — Gasabsorption durch die lockere Kohle, Erwärmung beim Benetzen der Kohle mit Wasser — zu grofse Zahlen ergeben. In Seinen eigenen Versuchen sind diese Umstände gar nicht oder nicht in so hohem Mafse wirksam und daraus erklärt Er, dafs Seine Resultate kleiner sind und sich dem wahrscheinlich richtigsten, für Diamant gefundenen Werthe nähern.

Sehr auffallende Verschiedenheit zeigen die Zahlen, welche für die spec. Wärme verschiedener Arten von Silicium gefunden wurden. Amorphes Silicium ergab (sehr wenig zuverlässig) 0,214, graphitartiges gab 0,181, krystallisirtes 0,165 und geschmolzenes 0,138.

Während die spec. Wärme der krystallisirten Kieselsäure (Bergkrystall) im Mittel zu 0,186 gefunden wurde, ergaben sich für amorphe Kieselsäure, Opal und Hyalith die Zahlen 0,185 und 0,176, wenn das in diesen enthal-

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

tene Wasser mit der spec. Wärme 1 abgerechnet wurde, die Zahlen 0,208 und 0,195, wenn das Wasser mit der spec. Wärme des Eises abgerechnet wurde. Die Verschiedenheit ist also keines Falls eine erhebliche.

Salpeters. Ammoniak ergab, wenn die anfängliche Erwärmung nicht viel über 30° stieg, im Mittel aus zwei Versuchsreihen die spec. Wärme 0,455. Wurde die Erwärmung jedoch bis zu 45°-48° fortgesetzt, so berechnete sich ein merklich höherer Werth aus den Versuchen (die stärkste Zahl ist 0,549, die kleinste unter diesen Umständen 0,457). Es wurde bemerkt, dafs das salpeters. Ammoniak etwas oberhalb 40° eine nicht näher gekannte Umwandlung erleidet; die vorher klaren Krystalle werden milchweifs, porös und diese offenbar mit Wärmeentwickelung vor sich gehende Umwandlung mufs die abweichenden Resultate bei zu weit gehender Erwärmung erklären.

Für wasserhaltige schwefels. Magnesia $MgSO_4 + 7H_2O$ wurde in zwei Versuchsreihen, bei welchen nicht über 40°, beziehungsweise 50° erhitzt wurde, dieselbe Mittelzahl 0,362 als spec. Wärme gefunden. Als aber die Erwärmung bis über 50° getrieben wurde, ergab sich die für die spec. Wärme berechnete Zahl viel gröfser (0,515-0,409), und es wurde constatirt, dafs oberhalb 50° das mit 7 At. Wasser krystallisirte Salz eine Zersetzung in der Steinkohlentheer-Naphta erlitt. Die Krystalle waren gequollen, äufserlich milchweifs, innen noch einen klaren Kern enthaltend, und es scheint, dafs sich bei der steigenden Erwärmung mehr und mehr freies (flüssiges) Wasser ausgeschieden habe. Aehnliche Erscheinungen zeigten sich für wasserhaltiges schwefels. Zinkoxyd $ZnSO_4 + 7H_2O$ und wasserhaltiges schwefels. Kobaltoxydul $CoSO_4 + 7H_2O$, wenn bis gegen 50° erhitzt wurde. Die Versuche mit Chlorkohlenstoff C_2Cl_6, der bis etwa 50° erwärmt worden war, lieferten in guter Uebereinstimmung für die spec. Wärme die Zahl 0,27, wenn die Substanz geschmolzen,

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

0,278, wenn sie krystallisirt war. Diese Zahlen waren von der, aus theoretischen Gründen erwarteten (0,177) so sehr verschieden, dafs Kopp zu weiteren Untersuchungen des Chlorkohlenstoffs veranlafst wurde. Er fand, dafs, obgleich der Schmelzpunkt erst bei 160° liegt, doch schon bei 50° eine merkliche Erweichungswärme auftritt und die Resultate der Versuche stört. Wenn in den Versuchen die Erwärmung nur bis zu 37° getrieben wurde, so ergaben sich in verschiedenen Versuchsreihen mit verschiedenen Präparaten die Zahlen 0,15, 0,172 und 0,182 für die spec. Wärme. Es wurde auch direct eine Umwandlung der klaren, aus ätherischer Lösung erhaltenen Krystalle von Chlorkohlenstoff durch die Erwärmung bis 50° bemerkt; die Krystalle wurden matt, porcellanartig.

Auch der amorphe Rohrzucker $\mathrm{G_{12}H_{22}\Theta_{11}}$ enthält gegen 50° hin schon etwas Erweichungswärme gebunden, und es fällt defshalb die Bestimmung der spec. Wärme zu hoch aus. In Anlehnung an Wöhler's Beobachtungen, nach welchen die Körper in dem amorphen Zustand andere, im Allgemeinen niedrigere Schmelzpunkte haben, als im krystallisirten Zustand, glaubt Kopp, dafs der krystallisirte Rohrzucker, dessen spec. Wärme in den Versuchen, bei welchen er bis zu 50° erwärmt wurde, nicht zu hoch gefunden wird, bei 50° auch noch nicht erweicht werde.

Kopp discutirt die Veränderlichkeit der spec. Wärme starrer Körper nach den physikalischen Umständen (Temperatur, verschiedene Grade der Dichtigkeit, krystallinischer und amorpher Zustand, Dimorphismus) und gelangt zu dem Ausspruche, dafs die Verschiedenheiten in der spec. Wärme eines und desselben Körpers niemals so beträchtlich seien, dafs sie zur Erklärung dafür angenommen werden könnten, wenn ein Körper von einer Gesetzmäfsigkeit, welche man vielleicht auch für ihn erwarten dürfte, ganz bestimmt und unzweifelhaft eine Ausnahme macht. Es wird dabei vorausgesetzt, dafs die Bestimmung der spec. Wärme, nach welcher der fragliche

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

Körper eine Ausnahme von der Regelmäfsigkeit macht, eine zuverlässige und von fremdartigen Einflüssen frei gehaltene ist. Ein solcher fremdartiger Einflufs macht sich z. B. geltend, wenn der Körper bis zu nahe an seinen Schmelzpunkt oder bis zu jener Temperatur erhitzt worden war, bei welcher er bereits zu erweichen beginnt. Dann findet sich in der beobachteten Wärmewirkung, aus welcher die spec. Wärme erschlossen werden soll, noch ein Theil der latenten Schmelzwärme. Kopp hält aufrecht, dafs dimorphen Modificationen derselben Substanz, dafs dieser, mag sie krystallisirt oder amorph sein, im Wesentlichen dieselbe spec. Wärme zukommt. Die diesem scheinbar entgegenstehenden Versuche mit Bor und Silicium, gelbem und rothem Phosphor, verschiedenen Arten von Schwefel und besonders von Kohlenstoff sieht Kopp aus Gründen, die Er ausführlich erörtert, und von welchen einige schon bei Besprechung Seiner Bestimmungen der spec. Wärme des Kohlenstoffs angegeben wurden, für unzuverlässig an.

Es ergab sich z. B. für $\text{Ti}\Theta_2$ als Rutil die spec. Wärme 0,157, als Brookit 0,161; für $\text{CaC}\Theta_3$ als Kalkspath 0,206, als Arragonit 0,203.

Ferner wurde gefunden :

NaCl	geschmolzen	0,218,	krystallisirt	0,219
$KN\Theta_3$	„	0,227	„	0,232
$NaN\Theta_3$	„	0,256	„	0,257
$K_2S\Theta_4$	„	0,1901 *R*	„	0,196
$Na_2S\Theta_4$	„	0,2312 *R*	„	0,227

Die mit R bezeichneten Zahlen sind von Regnault gegebene.

Das Dulong-Petit'sche Gesetz, nach welchem die Atomwärme (Product aus spec. Wärme und Atomgewicht) aller starren, unzerlegbaren Körper dasselbe sein soll, findet Kopp nicht allgemein gültig. Unter den Atomgewichten der Elemente, wie Er sie zur Prüfung dieses Gesetzes benutzt, versteht Er die relativ kleinsten Mengen, welche in gleichen Volumen ihrer gas- oder dampfförmigen Verbindungen enthalten sind, oder von welchen die in

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

solchen Volumen enthaltenen Mengen Multipla nach den kleinsten Zahlen sind. Die Atomgewichte solcher Elemente, für welche die Dampfdichte von Verbindungen noch nicht bestimmt werden konnte, werden aus der Annahme gefolgert, dafs in isomorphen Verbindungen die Mengen der sich correspondirenden Elemente im Verhältnifs der Atomgewichte der letzteren stehen. Die in die Rechnung eingehenden Zahlen für die spec. Wärme sind allerdings Summen aus der spec. Wärme für constantes Volum und aus der Ausdehnungswärme, und sie sind insofern etwas willkürlich, als sie für verschiedene Temperaturen etwas variiren. Allein Kopp macht darauf aufmerksam, es sei nicht bewiesen, dafs die Producte aus der spec. Wärme für constantes Volum und den Atomgewichten sich näher kämen, als es die jetzt bestimmbaren Atomwärmen thun, und es ist Ihm nicht wahrscheinlich, dafs die Atomwärmen weniger verschieden von einander ausfallen würden, wenn man die spec. Wärmen für andere Temperaturen, als es bis jetzt üblich, mit einander vergleichen wollte.

Folgendes sind die Atomwärmen, wie sie Kopp den Elementen im starren Zustande zuschreibt (1):

6,4 für Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, J, Ir, K, Li, Mg, Mn, N, Na, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Rb, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, W, Zn und Zr; — 5,4 für S und P; — 5 für Fl; — 4 für O; — 3,8 für Si; — 2,7 für B; — 2,3 für H; — 1,8 für C.

Nicht alle diese Zahlen konnten durch directe Bestimmungen der spec. Wärme des Elements im freien starren Zustande gemacht werden, sondern ein Theil ist durch indirecte Mittel erhalten worden, von denen noch zu berichten bleibt. Nicht allen diesen Zahlen schreibt Kopp gleiche Genauigkeit zu. Eine erste Gruppe bilden *Silber, Aluminium, Arsen, Gold, Wismuth, Brom, Cadmium,*

(1) H = 1 und die spec. Wärme des Wassers = 1.

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

Kobalt, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Jod, Iridium, Kalium, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Osmium, Blei, Palladium, Platin, Rhodium, Antimon, Selen, Zinn, Tellur, Thallium, Wolfram und Zink. Für diese Elemente im freien starren Zustande ist die spec. Wärme direct bestimmt worden, und ihre Atomwärmen sind annähernd gleich (6,4) gefunden worden; doch glaubt Kopp, dafs selbst einzelnen dieser Elemente eine etwas andere Atomwärme zukommt, nur scheinen Ihm die muthmafslichen Abweichungen nicht beträchtlich genug, um schon jetzt eine Trennung der Glieder dieser Gruppe zu veranlassen. Der genannten Gruppe schliefst sich zunächst das *Chlor* an, und dann der *Stickstoff*, dessen Atomwärme jedoch ziemlich unsicher bestimmt ist. Weiter kommen in dieselbe Gruppe *Baryum*, *Calcium*, *Strontium*, dann *Rubidium*, weiter *Chrom* und *Titan* und endlich auch *Zirkonium*. Die Atomwärme dieser Elemente ist aber nur indirect erschlossen.

Schwefel und *Phosphor* in eine besondere Gruppe (5,4) zu vereinigen, veranlassen sowohl die directen, als die indirecten Ermittelungen der Atomwärme dieser Elemente.

Die Atomwärme des *Siliciums* (3,8) bezeichnet Kopp als eine noch ganz unsichere; auf die directen, stark von einander abweichenden Bestimmungen wird kein grofser Werth gelegt. Dem *Bor* (2,7) könnte wohl auch eine kleinere Atomwärme zukommen; das Resultat ist mit Unsicherheit behaftet.

Die Atomwärme des *Kohlenstoffs* (1,8) ist nach der Bestimmung der spec. Wärme des Diamants berechnet.

Die Atomwärme des *Fluors* (5) kann nur indirect gefunden werden; die des *Sauerstoffs* (4 in runder Zahl) und des *Wasserstoffs* (2,3) ebenfalls. Diese Zahlen sind unsicher, aber das ist unzweifelhaft, dafs nicht alle Elemente in *dieselbe* Gruppe gesetzt werden können, dafs das Dulong-Petit'sche Gesetz bei den Elementen, die

außerhalb der ersten Gruppe verzeichnet wurden, Ausnahme erleidet.

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

Kopp hat erkannt, daſs die Atomwärme einer chemischen Verbindung von ihrer rationellen Formel unabhängig sei und aus der empirischen allein berechnet werden könne. Verbindungen, welche die gröſste Unähnlichkeit des chemischen Characters haben, bei denen auch eine Analogie in der Zusammensetzung nicht hervortritt, wenn man die Aequivalentgewichte der Elemente der Formelbildung zu Grunde legt, die aber eine analoge atomistische Constitution zeigen, wenn man ihre Formeln mit den in neuerer Zeit für die Elemente angenommenen Atomgewichten schreibt, haben annähernd gleiches Atomvolum, während chemisch ähnliche, sogar isomorphe Verbindungen, deren eine eine Atomgruppe an Stelle eines einzelnen Atomes enthält, *wesentlich* ungleiche Atomwärme besitzen. Kopp glaubt sich hiernach berechtigt, auszusprechen, daſs jedes Element mit der ihm eigenthümlichen spec. Wärme oder Atomwärme, wie sie ihm auch im freien Zustande zukommt, in die Verbindungen eintrete, daſs bezüglich des Einflusses auf die Atomwärme sich einäquivalentige und mehräquivalentige elementare Atome gleich verhalten, daſs die Atomwärme einer chemischen Verbindung die Summe der Atomwärmen all' ihrer Bestandtheile sei. Dieses Gesetz kann wohl nicht mehr als eine bloſse Verallgemeinerung des Neumann'schen angesehen werden, welches ja als wesentlich dafür, daſs die spec. Wärme von Stoffen umgekehrt proportional ihrer stöchiometrischen Quantität sei, die Bedingung chemisch ähnlicher Zusammensetzung aufstellt, wohingegen Kopp diese Bedingung vollkommen fallen läſst.

Die Meinung discutirend, die Elemente könnten in den Verbindungen eine andere Atomwärme haben, als im freien Zustande, kommt Kopp zum Schlusse, der Condensationsgrad, mit welchem ein Element in der Verbindung sich finde, übe keinen Einfluſs auf die Atom-

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

wärme dieses Bestandtheiles aus, ebenso wie auch irgend andere Umstände diese Atomwärme nicht *wesentlich* alteriren können. Jedoch treten in einigen Fällen gegen das angenommene Gesetz in den Atomwärmen analoger Verbindungen Differenzen auf, für welche, — oder mindestens für deren Gröfse, wie sie nach den jetzt vorliegenden Beobachtungen zu sein scheint — Kopp eine ausreichende Erklärung dermalen nicht zu kennen angiebt.

Die annähernde Gleichheit der Atomwärme von Verbindungen mit analoger Formel ergiebt sich aus folgenden Beispielen, welche zugleich den Beweis dafür beibringen, dafs die Mehräquivalentigkeit eines Elements für die Atomwärme ohne Einflufs ist.

Atomwärme von	Magneteisenstein $Fe_3\Theta_4$ . . .	37,7
„ „	chroms. Kali $K_2\Theta r\Theta_4$	36,4
Atomwärme von	Eisenoxyd $Fe_2\Theta_3$	26,8
„ „	arseniger Säure $As_2\Theta_3$ . . .	25,3
„ „	den salpeters. Salzen $RN\Theta_3$ . .	23,0
„ „	arsens. Kali $KAs\Theta_3$	25,3

Dafs die Atomwärmen noch übereinstimmen, wenn die atomistischen Formeln erst durch Multiplication der einen analog werden, zeigen folgende Beispiele:

Atomwärme von	Zinnoxyd $Sn_2\Theta_4 = 2\,Sn\Theta_2$ . .	27,6
„ „	Titansäure $Ti_2\Theta_4 = 2\,Ti\Theta_2$ . .	27,3
„ „	den schwefels. Salzen $RS\Theta_4$ . .	26,1
„ „	wolframs. Kalk $\Theta aW\Theta_4$ . . .	27,9
„ „	überchlors. Kali $KCl\Theta_4$ . . .	26,3
„ „	übermangans. Kali $KMn\Theta_4$ . . .	28,3
Atomwärme von	Zinnoxyd $Sn_3\Theta_6 = 3\,Sn\Theta_2$ . .	41,4
„ „	Titansäure $Ti_3\Theta_6 = 3\,Ti\Theta_2$ . .	41,0
„ „	den salpeters. Salzen $RN_2\Theta_6$ . .	38,1
„ „	metaphosphors. Kalk $\Theta aP_2\Theta_6$ . .	39,4

Beispiele für die wesentliche Ungleichheit der Atomwärme chemisch ähnlicher, selbst isomorpher Verbindungen, deren atomistische Formeln nicht analog sind:

Atomwärme von	Chlorquecksilber $HgCl_2$ . .	18,0
„ „	Cyanquecksilber $HgCy_2$ . . .	25,2
Atomwärme von	Chlorzinkkalium ZnK_2Cl_4 . . .	43,4
„ „	Cyanzinkkalium ZnK_2Cy_4 . . .	59,6

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

Atomwärme von	Chlorkalium KCl	12,9
„ „	Chlorammonium $AmCl$	20,0
Atomwärme von	salpeters. Kali $KN\Theta_3$	23,5
„ „	salpeters. Ammoniak $AmN\Theta_3$	36,4
Atomwärme von	schwefels. Kali $K_2S\Theta_4$	33,6
„ „	schwefels. Ammoniak $Am_2S\Theta_4$	46,2

Beispiele dafür, daſs die Atomwärme einer Verbindung die Summe der Atomwärmen der darin enthaltenen Atome oder Atomgruppen ist:

Atomwärme	der Oxyde $R\Theta$	11,1
„	von Eisenoxyd $Fe_2\Theta_3$	26,8
	Summe : $Fe_2R\Theta_4$	37,9
„ „	Magneteisenstein $Fe_3\Theta_4$	37,7
Atomwärme	der Oxyde $R\Theta$	11,1
„ „	Wolfram- und Molybdänsäure $R\Theta_3$	18,8
	Summe : $RR\Theta_4$	29,9
„	des chroms. Bleioxydes $PbCr\Theta_4$	29,0
Atomwärme	der Oxyde $R\Theta$	11,1
„	des Zinnoxydes $Sn\Theta_2$	13,8
	Summe : $RR\Theta_3$	24,9
„	des Eisenoxydes $Fe_2\Theta_3$	26,8
Atomwärme	„ chroms. Kali's $K_2Cr\Theta_4$	36,4
„	der genannten Säuren $R\Theta_3$	18,8
	Summe : $K_2SrR\Theta_7$	55,2
„	des sauren chroms. Kali's $K_2Cr_2\Theta_7$	55,3
Atomwärme	des Zinnoxydes $Sn_3\Theta_6$	41,4
„	der Basis $R_3\Theta_3$	22,2
	Summe : $R_6\Theta_9$	63,6
„	des arsens. Bleioxydes $Pb_3As_2\Theta_8$	65,4

Steht das Kopp'sche Gesetz einmal fest, so kann man die Atomwärme eines Elements oder einer Atomgruppe indirect aus der bereits bekannten Atomwärme einer Verbindung, in welcher das Element oder die Atomgruppe enthalten ist, ableiten. Solche indirecte Ableitungen hat Kopp in groſser Zahl gemacht, theils von solchen Elementen und Atomgruppen, deren Atomwärme auch direct ermittelt werden konnte, theils solcher, wo dies für den starren Aggregatzustand, um welchen es sich hier

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

immer nur handelt, nicht direct geschehen konnte. Die indirecten Ableitungen der Atomwärmen oder spec. Wärmen werden unsichere Zahlen ergeben, nicht sowohl defshalb, weil gegen den Gedanken, der ihnen zu Grunde liegt, irgend etwas Erhebliches einzuwenden wäre, als weil die Atomwärmen der Verbindungen oft nicht mit Zuverlässigkeit gekannt sind, und defshalb, weil bei solchen Ableitungen sich die ganze relative Unsicherheit in den für eine Verbindung und für das von ihrer Zusammensetzung Abzuziehende bestimmten Atomwärmen auf eine kleine Zahl, den bei der Ableitung bleibenden Rest wirft. Aber die Ableitungen sind von Kopp nicht für einzelne Fälle gemacht, sondern für verschiedenartige Verbindungen und für ganze Reihen solcher correspondirender, und dadurch ist eine Controle der Einzelresultate durch ihre Uebereinstimmung unter einander erhalten worden. Aus Verbindungen, die das betreffende Element in gröfserer Menge (nach der Anzahl der Atome bemessen) enthalten und welche die einfacheren sind, werden natürlich die zuverlässigeren Resultate der Ableitung gewonnen. Als ein Ergebnifs solcher Ableitungen ist anzuführen, dafs das Wasser in starren Verbindungen mit der dem Eis zukommenden Atomwärme enthalten ist.

Das beste Urtheil über den Grad der Wahrscheinlichkeit des Kopp'schen Gesetzes gewinnt man aus dem Einblick in die nachfolgende, von Kopp gegebene Tabelle, in welcher die spec. Wärme aller Verbindungen, für welche zuverlässige Bestimmungen bekannt wurden, enthalten sind, verglichen mit der spec. Wärme, wie sie sich nach dem Kopp'schen Gesetz und nach den Werthen für die Atomwärme berechnen, die vorstehend als die einstweilen wahrscheinlichsten mitgetheilt wurden. Die Tabelle enthält zugleich die neuen Bestimmungen, über welche im Jahresbericht noch nicht Mittheilung gemacht wurde. N bedeutet Neumann, R Regnault, Kp Kopp, Pr Person, A Alluard und Pp Pape als

Autorität für die nebenstehende Zahl. Vorher soll aber noch die spec. Wärme und Atomwärme der Elemente mitgetheilt werden, wie sie direct gefunden. Wo keine Beobachtung von Kopp vorliegt, ist der Name des Beobachters angedeutet :

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

Unzerlegbare Körper.

	Atomgewicht		Spec. Wärme	Atomwärme
Ag	108	. . . .	0,0560	6,05
Al	27,4	. . . .	0,202	5,53
As	75	. . . .	0,0814 *R*	6,11
Au	197	. . . .	0,0324 *R*	6,38
B	10,9	amorph . . .	0,254	2,77
		krystallisirt . .	0,230	2,51
Bi	210	. . . .	0,0305	6,41
Br	80	zwischen — 78° u. — 20°	0,0843 *R*	6,74
C	12	Gaskohle . .	0,185	2,22
		natürl. Graphit .	0,174	2,09
		Hohofen-Graphit .	0,166	1,99
Cd	112	. . . .	0,0542	6,07
Co	58,8	. . . .	0,1067 *R*	6,27
Cu	63,4	. . . .	0,0930	5,90
Fe	56	. . . .	0,112	6,27
Hg	200	zwischen — 78° u. — 40°	0,0319 *R*	6,38
J	127	. . . .	0,0541 *R*	6,87
Ir	198	. . . .	0,0326 *R*	6,45
K	39,1	zwischen — 78 u. ? .	0,1655 *R*	6,47
Li	7	. . . .	0,9408 *R*	6,59
Mg	24	. . . .	0,245	5,88
Mn	55	. . . .	0,1217 *R*	6,69
Mo	96	. . . .	0,0722 *R*	6,93
Na	23	zwischen — 34° und 7°	0,2934 *R*	6,75
Ni	58,8	. . . .	0,1092 *R*	6,42
Os	199,2	. . . .	0,0311 *R*	6,20
P	31	gelber zwischen 13° u. 36°	0,202	6,26
Pb	207	. . . .	0,0315	6,52
Pd	106,6	. . . .	0,0593 *R*	6,32
Pt	197,4	. . . .	0,0325	6,42
Rh	104,4	. . . .	0,0580 *R*	6,06
S	32	rhombischer zw. 17 u. 45°	0,163	5,22
Sb	122	. . . .	0,0523	6,38
Se	79,4	krystallin. zw. —18° u. 7°	0,0746 *R*	5,92
Si	28	graphitartig . .	0,181	5,07
		krystallisirt . .	0,165	4,62
		geschmolzen . .	0,138	3,86

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

	Atomgewicht	Spec. Wärme	Atomwärme
Sn	118	0,0548	6,46
Te	128	0,0475	6,08
Tl	204	0,0336 *R*	6,85
W	184	0,0334 *R*	6,15
Zn	65,2	0,0932	6,08

Legirungen.

	Atomgewicht	Atomwärme berech.	Spec. Wärme berech.	Spec. Wärme beobach.
BiSn	328	12,8	0,0390	0,0400 *R*
$BiSn_2$	446	19,2	0,0430	0,0450 *R*
$BiSn_2Sb$	568	25,6	0,0451	0,0462 *R*
$BiSn_2SbZn_2$	698,4	38,4	0,0550	0,0566 *R*
PbSb	329	12,8	0,0389	0,0388 *R*
PbSn	325	12,8	0,0394	0,0407 *R*
$PbSn_2$	443	19,2	0,0433	0,0451 *R*

Arsen- und Schwefelmetalle.

	Atomgewicht	Atomwärme berech.	Spec. Wärme berech.	Spec. Wärme beobach.
$CoAs_2$	208,8	19,2	0,0919	0,0920 *N*
Ag_2S	248	18,2	0,0734	0,0746 *R*
CoAsS	166	18,2	0,110	0,107 *N*
Cu_2S	158,8	18,2	0,115	0,121 *R*; 0,120 *Kp*
FeAsS	163	18,2	0,112	0,101 *N*
AsS	107	11,8	0,110	0,111 *N*
CoS	90,8	11,8	0,130	0,125 *R*
$Cu_{1/2}Fe_{1/2}S$	91,7	11,8	0,129	0,129 *N*; 0,131 *Kp*
FeS	88	11,8	0,134	0,136 *R*
HgS	232	11,8	0,0509	0,052 *N*; 0,0512 *R*; 0,0517 *Kp*
NiS	90,8	11,8	0,130	0,128 *R*
PbS	239	11,8	0,0494	0,053 *N*; 0,0509 *R*; 0,0490 *Kp*
SnS	150	11,8	0,0787	0,0837 *R*
ZnS	97,2	11,8	0,121	0,115 *N*; 0,123 *R*; 0,120 *Kp*
Fe_7S_8	648	88,0	0,136	0,153 *N*; 0,160 *R*
As_2S_3	246	29,0	0,118	0,113 *N*
Bi_2S_3	516	29,0	0,0562	0,060 *R*
Sb_2S_3	340	29,0	0,0853	0,0907 *N*; 0,0840 *R*
FeS_2	120	17,2	0,143	0,128 u. 0,133 *N*; 0,130 *R*; 0,126 *Kp*
MoS_2	160	17,2	0,107	0,107 *N*; 0,123 *R*
SnS_2	182	17,2	0,0945	0,119 *R*

Chlor-, Brom-, Jod-, Fluorverbindungen.

	Atomgewicht	Atomwärme berech.	Spec. Wärme berech.	Spec. Wärme beobach.
AgCl	143,5	12,8	0,0892	0,0911 *R*
CuCl	98,9	12,8	0,129	0,138 *R*
HgCl	235,5	12,8	0,0543	0,0521 *R*

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

	Atomgewicht	Atomwärme berech.	Spec. Wärme berech.	Spec. Wärme beobach.
KCl	74,6	12,8	0,172	0,173 *R*; 0,171 *Kp*
LiCl	42,5	12,8	0,301	0,282 *R*
NaCl	58,5	12,8	0,219	0,214 *R*; 0,213 u. 0,219 *Kp*
RbCl	120,9	12,8	0,106	0,112 *Kp*
NH_4Cl	53,5	22,0	0,411	0,373 *Kp*
$BaCl_2$	208	19,2	0,0923	0,0896 *R*; 0,0902 *Kp*
$CaCl_2$	111	19,2	0,173	0,164 *R*
$HgCl_2$	271	19,2	0,0708	0,0689 *R*; 0,0640 *Kp*
$MgCl_2$	95	19,2	0,202	0,195 *R*; 0,191 *Kp*
$MnCl_2$	126	19,2	0,152	0,143 *R*
$PbCl_2$	278	19,2	0,0691	0,0664 *R*
$SnCl_2$	189	19,2	0,102	0,102 *R*
$SrCl_2$	158,6	19,2	0,121	0,120 *R*
$ZnCl_2$	136,2	19,2	0,141	0,136 *R*
$BaCl_2 + 2H_2\Theta$	244	36,4	0,149	0,171 *Kp*
$CaCl_2 + 6H_2\Theta$	219	70,8	0,323	0,345 *Pr*
ZnK_2Cl_4	285,4	44,8	0,157	0,152 *Kp*
PtK_2Cl_6	488,6	57,6	0,118	0,113 *Kp*
SnK_2Cl_6	409,2	57,6	0,141	0,133 *Kp*
Cr_2Cl_6	317,4	51,2	0,161	0,143 *Kp*
AgBr	188	12,8	0,0681	0,0739 *R*
KBr	119,1	12,8	0,107	0,113 *R*
NaBr	103	12,8	0,124	0,138 *R*
$PbBr_2$	367	19,2	0,0523	0,0533 *R*
AgJ	235	12,8	0,0545	0,0616 *R*
CuJ	190,4	12,8	0,0672	0,0687 *R*
HgJ	327	12,8	0,0391	0,0395 *R*
KJ	166,1	12,8	0,0771	0,0819 *R*
NaJ	150	12,8	0,0853	0,0868 *R*
HgJ_2	454	19,2	0,0423	0,0420 *R*
PbJ_2	461	19,2	0,0416	0,0427 *R*
$CaFl_2$	78	16,4	0,210	0,208 *N*; 0,215 *R*; 0,209 *Kp*
$AlNa_3Fl_6$	210,4	55,6	0,264	0,238 *Kp*
Oxyde.				
$Cu_2\Theta$	142,8	16,8	0,118	0,107 *N*; 0,111 *Kp*
$H_2\Theta$	18	8,6	0,478	0,480 *Pr*; 0,474 *R*
$Cu\Theta$	79,4	10,4	0,131	0,137 *N*; 0,142 *R*; 0,128 *Kp*
$Hg\Theta$	216	10,4	0,0481	0,049 *N*; 0,052 *R*; 0,053 *Kp*
$Mg\Theta$	40	10,4	0,260	0,276 *N*; 0,244 *R*
$Mn\Theta$	71	10,4	0,146	0,157 *R*

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

	Atom-gewicht	Atom-wärme berech.	Spec. Wärme berech.	Spec. Wärme beobach.	
$NiΘ$	74,8	10,4	0,139	0,159	*R*
$PbΘ$	223	10,4	0,0466	0,0512	*R*; 0,0553 *Kp*
$ZnΘ$	81,2	10,4	0,128	0,132	*N*; 0,125 *R*
$MgΘ + H_2Θ$	58	19,0	0,328	0,312	*Kp*
$Fe_3Θ_4$	232	35,2	0,152	0,164	*N*; 0,168 *R*; 0,156 *Kp*
$MgAl_2Θ_4$	142,8	35,2	0,246	0,194	*Kp*
$Mg_{1/2}Fe_{1/2}Cr_{3/2}Al_{1/2}Θ_4$	196	35,2	0,179	0,159	*Kp*
$Al_2Θ_3$	102,8	24,8	0,241	0,197	*N*; 0,217 *R*
$As_2Θ_3$	198	24,8	0,125	0,128	*R*
$B_2Θ_3$	69,8	17,4	0,249	0,237	*R*
$Bi_2Θ_3$	468	24,8	0,0530	0,0605	*R*
$Cr_2Θ_3$	152,4	24,8	0,163	0,196	*N*; 0,180 *R*; 0,177 *Kp*
$Fe_2Θ_3$	160	24,8	0,155	0,169	*N*; 0,167 *R*; 0,154 *Kp*
$Fe_{5/4}Ti_{3/4}Θ_3$	155,5	24,8	0,160	0,176	*N*; 0,177 *Kp*
$Sb_2Θ_3$	292	24,8	0,0849	0,0901	*R*
$Mn_2Θ_3 + H_2Θ$	176	33,4	0,189	0,176	*Kp*
$MnΘ_2$	87	14,4	0,166	0,159	*Kp*
$SiΘ_2$	60	11,8	0,197	0,188	*N*; 0,191 *R*; 0,186 *Kp*
$Si_{1/2}Zr_{1/2}Θ_2$	90,8	13,1	0,144	0,146	*R*; 0,132 *Kp*
$SnΘ_2$	150	14,4	0,096	0,093	*N*; 0,093 *R*; 0,089 *Kp*
$TiΘ_2$	82	14,4	0,176	0,172	*N*; 0,171 *R*; 0,159 *Kp*
$MoΘ_3$	144	18,4	0,128	0,132	*R*; 0,154? *Kp*
$WΘ_3$	232	18,4	0,0793	0,0798	*R*; 0,0894? *Kp*

Kohlens. und kiesels. Salze.

	Atom-gewicht	Atom-wärme berech.	Spec. Wärme berech.	Spec. Wärme beobach.	
$K_2CΘ_3$	138,2	26,6	0,192	0,216	*R*: 0,206 *Kp*
$Na_2CΘ_3$	106	26,6	0,251	0,273	*R*; 0,246 *Kp*
$Rb_2CΘ_3$	230,8	26,6	0,115	0,123	*Kp*
$BaCΘ_3$	197	20,2	0,103	0,108	*N*; 0,110 *R*
$CaCΘ_3$	100	20,2	0,202	0,203	*N*; 0,209 *R*; 0,205 *Kp*
$Ca_{1/2}Mg_{1/2}CΘ_3$	92	20,2	0,220	0,216	*N*; 0,218 *R*; 0,206 *Kp*
$Fe_{8/11}Mn_{2/11}Mg_{1/11}CΘ_3$	112,9	20,2	0,179	0,166	*Kp*
$Mg_{7/9}Fe_{2/9}CΘ_3$	91,1	20,2	0,222	0,227	*N*
$PbCΘ_3$	267	20,2	0,0757	0,0814	*N*; 0,0791 *Kp*
$SrCΘ_3$	147,6	20,2	0,137	0,145	*N*; 0,145 *R*
$CaSiΘ_3$	116	22,2	0,191	0,178	*Kp*
$Ca_{1/2}Mg_{1/2}SiΘ_3$	108	22,2	0,205	0,191	*N*; 0,186 *Kp*
$CuSiΘ_3 + H_2Θ$	157,4	30,8	0,195	0,182	*Kp*
$Mg_{20/11}Fe_{2/11}SiΘ_4$	145,8	32,6	0,223	0,206	*N*; 0,189 *Kp*
$Al_2K_2Si_6Θ_{16}$	557	112,4	0,202	0,191	*N*; 0,183 *Kp*
$Al_2Na_2Si_6Θ_{16}$	524,8	112,4	0,214	0,196	*N*; 0,190 *Kp*

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

Bors., molybdäns., wolframs., chroms., schwefels. und unterschwefligs. Salze.

	Atomgewicht	Atomwärme berech.	Spec. Wärme berech.	Spec. Wärme beobach.
$KB\Theta_2$	82	17,1	0,209	0,205 *R*
$NaB\Theta_2$	65,9	17,1	0,260	0,257 *R*
$PbB_2\Theta_4$	292,8	27,8	0,0949	0,0905 *R*
$PbB_4\Theta_7$	362,6	45,2	0,124	0,114 *R*
$K_2B_4\Theta_7$	233,8	51,6	0,221	0,220 *R*
$Na_2B_4\Theta_7$	201,6	51,6	0,256	0,238 *R*; 0,229 *Kp*
$Na_2B_4\Theta_7 + 10\,H_2\Theta$	381,6	187,6	0,366	0,385 *Kp*
$PbMo\Theta_4$	367	28,8	0,0785	0,0827 *Kp*
$CaW\Theta_4$	288	28,8	0,100	0,0967 *Kp*
$Fe_{2/5}Mn_{3/5}W\Theta_4$	303,4	28,8	0,0949	0,0978 *R*; 0,0930 *Kp*
$PbCr\Theta_4$	323,2	28,8	0,0891	0,0900 *Kp*
$K_2Cr\Theta_4$	194,4	35,2	0,181	0,185 *R*; 0,189 *Kp*
$K_2Cr_2\Theta_7$	294,6	53,6	0,182	0,189 *R*; 0,186 *Kp*
$KHS\Theta_4$	136,1	30,1	0,221	0,244 *Kp*
$K_2S\Theta_4$	174,2	34,2	0,196	0,190 *R*; 0,196 *Kp*
$Na_2S\Theta_4$	142	34,2	0,241	0,231 *R*; 0,227 *Kp*
$N_2H_8S\Theta_4$	132	52,6	0,398	0,350 *Kp*
$BaS\Theta_4$	233	27,8	0,119	0,109 *N*; 0,113 *R*; 0,108 *Kp*
$CaS\Theta_4$	136	27,8	0,204	0,197 *R*; 0,185 *N*; 0,178 *Kp*
$CuS\Theta_4$	159,4	27,8	0,174	0,184 *Pp*
$MgS\Theta_4$	120	27,8	0,232	0,222 *R*; 0,225 *Pp*
$MnS\Theta_4$	151	27,8	0,184	0,182 *Pp*
$PbS\Theta_4$	303	27,8	0,0917	0,0872 *R*; 0,0848 *N*; 0,0827 *Kp*
$SrS\Theta_4$	183,6	27,8	0,151	0,143 *R*; 0,136 *N*; 0,135 *Kp*
$ZnS\Theta_4$	161,2	27,8	0,172	0,174 *Pp*
$CuS\Theta_4 + H_2\Theta$	177,4	36,4	0,205	0,202 *Pp*
$MgS\Theta_4 + H_2\Theta$	138	36,4	0,264	0,264 *Pp*
$ZnS\Theta_4 + H_2\Theta$	179,2	36,4	0,203	0,202 *Pp*
$CaS\Theta_4 + 2\,H_2\Theta$	172	45,0	0,262	0,273 *N*; 0,259 *Kp*
$CuS\Theta_4 + 2\,H_2\Theta$	195,4	45,0	0,230	0,212 *Pp*
$ZnS\Theta_4 + 2\,H_2\Theta$	197,2	45,0	0,228	0,224 *Pp*
$FeS\Theta_4 + 3\,H_2\Theta$	206	53,6	0,260	0,247 *Pp*
$CuS\Theta_4 + 5\,H_2\Theta$	249,4	70,8	0,284	0,285 *Kp*; 0,316 *Pp*
$MnS\Theta_4 + 5\,H_2O$	241	70,8	0,294	0,323 *Kp*; 0,338 *Pp*
$NiS\Theta_4 + 6\,H_2\Theta$	262,8	79,4	0,302	0,313 *Kp*
$CoS\Theta_4 + 7\,H_2\Theta$	280,8	88,0	0,313	0,343 *Kp*
$FeS\Theta_4 + 7\,H_2\Theta$	278	88,0	0,317	0,346 *Kp*; 0,356 *Pp*

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

		Atomgewicht	Atomwärme berech.	Spec. Wärme berech.	Spec. Wärme beobach.	
184.	$MgS\Theta_4 + 7 H_2\Theta$	246	88,0	0,358	0,362	*Kp*; 0,407 *Pp*
185	$NiS\Theta_4 + 7 H_2\Theta$	280,8	88,0	0,313	0,341	*Pp*
186.	$ZnS\Theta_4 + 7 H_2\Theta$	287,2	88,0	0,306	0,347	*Kp*; 0,328 *Pp*
187	$MgK_2S_2\Theta_8 + 6 H_2\Theta$	402,2	113,6	0,282	0,264	*Kp*
188	$NiK_2S_2\Theta_8 + 6 H_2\Theta$	437	113,6	0,260	0,245	*Kp*
189	$ZnK_2S_2\Theta_8 + 6 H_2\Theta$	443,4	113,6	0,256	0,270	*Kp*
190	$Al_2K_2S_4\Theta_{16} + 24 H_2\Theta$	949	317,6	0,335	0,371	*Kp*
191	$Cr_2K_2S_4\Theta_{16} + 24 H_2\Theta$	998,6	317,6	0,318	0,324	*Kp*
192	$Na_2S_2\Theta_3$	158	35,6	0,225	0,221	*Pp*
193	$K_2S_2\Theta_3$	190,2	35,6	0,187	0,197	*Pp*

Arsens., phosphors., pyrophosphors., metaphosphors., salpeters., chlors., überchlors. und übermangans. Salze.

194.	$KAs\Theta_3$	162,1	24,8	0,153	0,156	*R*
195	$KH_2As\Theta_4$	180,1	33,4	0,185	0,175	*Kp*
196	$Pb_3As_2\Theta_8$	899	64,0	0,0712	0,0728	*R*
197	$Ag_3P\Theta_4$	419	40,6	0,0969	0,0896?	*Kp*
198	$KH_2P\Theta_4$	136,1	32,4	0,238	0,208	*Kp*
199.	$Na_2HP\Theta_4 + 12 H_2\Theta$	358	139,7	0,390	0,408	*Pr*
200	$Pb_3P_2\Theta_8$	811	62,0	0,0764	0,0798	*R*
201	$K_4P_2\Theta_7$	330,4	64,4	0,195	0,191	*R*
202.	$Na_4P_2\Theta_7$	266	64,4	0,242	0,228	*R*
203.	$Pb_2P_2\Theta_7$	588	51,6	0,0878	0,0821	*R*
204	$NaP\Theta_3$	102	23,8	0,233	0,217	*Kp*
205.	$CaP_2\Theta_6$	198	41,2	0,208	0,199	*R*
206	$AgN\Theta_3$	170	24,8	0,146	0,144	*R*
207	$KN\Theta_3$	101,1	24,8	0,245	0,239	*R*: 0,230 *Kp*
208	$K_{1/2}Na_{1/2}N\Theta_3$	93	24,8	0,267	0,235	*Pr*
209	$NaN\Theta_3$	85	24,8	0,292	0,278	*R*; 0,257 *Kp*
210	$N_2H_4\Theta_3$	80	34,0	0,425	0,455	*Kp*
211	$BaN_2\Theta_6$	261	43,2	0,166	0,152	*R*; 0,145 *Kp*
212	$PbN_2\Theta_6$	331	43,2	0,130	0,110	*Kp*
213	$SrN_2\Theta_6$	211,6	43,2	0,204	0,181	*Kp*
214	$KCl\Theta_3$	122,6	24,8	0,202	0,210	*R*; 0,194 *Kp*
215	$BaCl_2\Theta_6 + H_2\Theta$	322	51,8	0,161	0,157	*Kp*
216	$KCl\Theta_4$	138,6	28,8	0,208	0,190	*Kp*
217	$KMn\Theta_4$	158,1	28,8	0,182	0,179	*Kp*

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

S. g. organische Verbindungen.

		Atomgewicht	Atomwärme berech.	Spec. Wärme berech.	Spec. Wärme beobach.
Cyanquecksilber	HgC_2N_2	252	22,8	0,091	0,100 *Kp*
Cyanzinkkalium	$ZnK_2C_4N_4$	247,4	52,0	0,210	0,241 *Kp*
Ferridcyankalium	$FeK_3C_6N_6$	329,3	74,8	0,227	0,233 *Kp*
Ferrocyankalium	$FeK_4C_6N_6 + 3H_2O$	422,4	107,0	0,253	0,280 *Kp*
Chlorkohlenstoff	C_2Cl_6	237	42,0	0,177	0,178 *Kp*
Naphtalin	$C_{10}H_8$	128	36,4	0,284	0,310 *A*
Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2$	410	180,8	0,441	0,429 *Pr*
Palmitins. Melissyl	$C_{46}H_{92}O_2$	676	302,4	0,447	f. Wachs
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	116,2	0,340	0,301 *Kp*
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	182	67,0	0,368	0,324 *Kp*
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	118	37,0	0,314	0,313 *Kp*
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	150	45,0	0,300	0,288 *Kp*
Traubensäure	$C_4H_6O_6 + H_2O$	168	53,6	0,319	0,319 *Kp*
Ameisens. Baryt	$C_2H_2BaO_4$	227	30,6	0,135	0,143 *Kp*
Neutral. oxals. Kali	$C_2K_2O_4 + H_2O$	184,2	41,0	0,223	0,236 *Kp*
S. g. 4fach-oxals. Kali	$C_4H_3KO_8 + 2H_2O$	254,1	69,7	0,274	0,283 *Kp*
Saures weins. Kali	$C_4H_5KO_6$	188,1	49,1	0,261	0,257 *Kp*
Seignette-Salz	$C_4H_4NaKO_6 + 4H_2O$	282,1	87,6	0,311	0,328 *Kp*
Saurer äpfels. Kalk	$C_8H_{10}CaO_{10} + 8H_2O$	450	152,6	0,339	0,338 *Kp*

Ueber die Betrachtungen, welche Kopp auf Grund Seiner Untersuchungen über die Natur der chemischen Elemente angestellt hat, ist zwar schon im Berichte des vorigen Jahres (1) Mittheilung gemacht worden, es erscheint jedoch des Zusammenhangs und der Vervollständigung halber wünschenswerth, noch einmal darauf zurück zu kommen. — Man besitzt kein durchschlagendes Kennzeichen für oder gegen die absolute Einfachheit der bisher unzerlegbaren Körper. Wäre das Dulong-Petit'sche Gesetz ein allgemein gültiges, d. h. hätten alle wahrhaften Elemente dieselbe Atomwärme, so würde sich aus Kopp's Untersuchungen ergeben, daſs nicht alle bis jetzt unzerlegbare Körper (s. g. Elemente) wirklich Elemente oder auch nur alle Verbindungen von gleichem Grade der Zusammengesetztheit seien. Denn das Kopp'sche Gesetz

(1) S. 45.

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

besagt, dafs von zwei Verbindungen, die aus solchen Elementen bestehen, welchen gleiche Atomwärme zukommt, jener die gröfsere Atomwärme angehört, welche die gröfsere Anzahl von Atomen von Elementen enthält, — die gröfsere Complicirtheit der Zusammensetzung besitzt. Und da Kohlenstoff (C) die kleinste Atomwärme hat, so wäre er sonach eine Verbindung der niedersten Ordnung von den wahren, noch unbekannten Elementen, Wasserstoff (H) wäre weniger einfach zusammengesetzt, Bor (B) noch weniger, Silicium (Si), Sauerstoff (O), Fluor (Fl), weiter Schwefel (S) und Phosphor (P) wären successive Verbindungen höherer Ordnung und endlich die grofse Zahl jener Körper, denen annähernd die Atomwärme 6,4 zukommt, wären unter den unzerlegbaren Körpern die Verbindungen höchster, alle diese aber von gleicher Ordnung. Da die Atomwärme von Jod, Brom, Chlor (6,4) nahezu gleich jener von Wasserstoffsuperoxyd (HO), nämlich 2,3 + 4 ist, so wären die genannten Körper als Verbindungen derselben Ordnung der Zusammengesetztheit anzusehen, als das Wasserstoffsuperoxyd. Hingegen könnten sie nicht als mit dem Manganhyperoxyd u. s. w. analog zusammengesetzt angesehen werden, da diesem eine höhere Atomwärme (14,4) zukommt.

Ist man aber geneigt zu glauben, die bisher unzerlegbaren Körper seien entweder alle wirkliche Elemente, oder sie seien alle Verbindungen derselben Ordnung, wonach also merkwürdigerweise die chemische Zerlegungskunst, trotz der chemischen Verschiedenheit der Körper, doch bei Verbindungen gleicher Stufe ihre Grenze gefunden hätte, so darf das Dulong-Petit'sche Gesetz nicht als ein allgemein gültiges angesehen werden, — dann hängt die Atomwärme einer Verbindung nicht einzig und allein von dem Grade der Zusammengesetztheit ab und ihre Gröfse giebt kein Mafs für jene, — dann erscheint es möglich, dafs ein zerlegbarer Körper dieselbe

Spec. Wärme fester Körper und ihre Beziehung zur Zusammensetzung.

Atomwärme habe, wie ein unzerlegbarer, und die oben gemachten Schlüsse verlieren ihre Gültigkeit.

C. Pape hat (1) nach Seiner früher mitgetheilten Methode (2) die spec. Wärme einiger wasserfreier unterschwefligsaurer Salze bestimmt und folgende Mittelwerthe gefunden :

		Aeq.-Gew.	Beobachtete spec. Wärme	Product	Berechnete spec. Wärme
Unterschwefligs.	Natron	989,05	0,221	218,6	0,229
„	Kali	1190,05	0,197	234,5	0,190
„	Baryt	1557,18	0,163	253,8	0,146
„	Bleioxyd	1994,14	0,092	183,5	0,114.

Das Product aus Aequivalentgewicht und gefundener spec. Wärme ergab sich nicht so constant, wie es das Neumann'sche Gesetz verlangt, Pape hat daher den Mittelwerth der gefundenen Producte für das Natron und das Kalisalz zu 226,5 als wahrscheinlich richtigen Werth berechnet und aus diesem Mittelwerth rückwärts durch Division mit dem betreffenden Aequivalentgewicht die wahrscheinlichen spec. Wärmen berechnet, wie sie in der vierten Spalte vorstehend angegeben sind. Den Versuchen mit Natron- und Kalisalz schreibt er genügende, den mit Baryt- und Bleisalz ungenügende Genauigkeit zu und nimmt die Gültigkeit des Neumann'schen Gesetzes auch für unterschwefligsaure Salze an (3).

Spec. Wärme von Gasen.

C. K. Akin (4) giebt die Beschreibung von Versuchen, wie sie Seiner Meinung nach anzustellen seien, um

(1) Pogg. Ann. CXXII, 408. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 46; Pogg. Ann. CXX, 337. — (3) C. Pape hat gelegentlich dieser Untersuchung die Beobachtung gemacht, daſs die Temperatur, bei der das letzte Aequivalent Wasser des unterschwefligs. Kali's, Natron's und Baryt's fortgeht, sehr nahe bei derjenigen liege, bei welcher die durch Abscheidung von Schwefel kenntliche Zersetzung beginnt. Die letztere liegt zwischen 220° und 225°, die erstere etwas unter oder über 215°. Das Bleisalz, welches kein Krystallwasser enthält, läſst sich bei 100° vollständig wasserfrei erhalten, ohne daſs es bei dieser Temperatur eine Zersetzung erfährt, bei wenig über 100° tritt indeſs eine Zersetzung und Schwärzung sehr bald ein. — (4) Phil. Mag. [4] XXVII, 341.

Spec. Wärme von Gasen.

direct die spec. Wärme der Gase bei constantem Volum zu bestimmen, hat aber die Ausführung nicht versucht.

A. Cazain (1) hat aus Versuchen über die Ausströmung von Gasen und die dabei eintretenden Dichtigkeits- und Volumänderungen das Verhältnifs der spec. Wärme bei constantem Druck zur spec. Wärme bei constantem Volum berechnet. Er hat die in Spalte 1 der folgenden Tabelle angegebenen Zahlen gefunden. Dieselben gelten nicht nur für gewöhnlichen Druck und gewöhnliche Temperatur, sondern innerhalb der Druckgrenzen von 450 bis 1100^{mm} und bis zu einer Erwärmung auf 100°. Sie gelten aber nur für den Fall, dafs nur eine geringe Ausdehnung oder Zusammendrückung der Gase stattfindet. In der 2. Spalte sind Zahlen angegeben, welche H. Buff (2) theoretisch aus Principien der mechanischen Wärmetheorie berechnet hat:

Namen der Gase	Verhältnifs der spec. Wärme	
	Cazain gefunden	Buff berechnet
Atmosphärische Luft (trocken)	1,41	1,415
Sauerstoff	1,41	1,415
Stickstoff	1,41	1,415
Wasserstoff	1,41	1,415
Kohlenoxyd	1,41	1,415
Kohlensäure	1,291	1,277
Ammoniak	1,328	1,207
Stickstoffoxydul	1,285	1,277
Schweflige Säure	1,262	1,276
Oelbildendes Gas	1,257	1,188
Aetherdampf	1,079	1,055

Aus den Versuchen, in welchen das Gas eine bedeutendere Dichtigkeitsänderung erfährt, folgert Cazain kleinere Werthe des Verhältnisses der spec. Wärmen. H. Buff (3) macht darauf aufmerksam, dafs Cazain's

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVI, 206; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXX, 86. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXV, 306; vgl. Jahresber. f. 1860, 42. — (3) In einem Anhange zu dem von Ihm gemachten Auszug der Cazain'schen Abhandlung; Ann. Ch. Pharm. CVI, 44.

Versuche die behauptete Veränderlichkeit des Verhältnisses nicht beweisen, und erklärt die anders gefundenen Zahlen aus einer Wärmeaufnahme von, beziehungsweise Abgabe an die Gefäfse. Cazain nimmt nämlich an, dafs in der aufserordentlich kurzen Zeit, während welcher Er das Gas ausströmen läfst, eine solche Wärmeabgabe oder Aufnahme nicht stattfände. Diefs hält Buff für richtig in den Fällen geringer Dichtigkeitsänderungen, wo die Temperatur des Gases durch die Ausdehnung sich nur um etwa 2° ändert, nicht aber in anderen Versuchen, wo diese Aenderung sehr bedeutend ist, z. B. in einem Versuche über 52° beträgt.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme für feste und gasförmige Körper.

Gustav Schmidt (1) glaubt aus bekannten, hauptsächlich aus den von Regnault gemachten Angaben über die spec. Wärme der Körper in festem und gas- oder dampfförmigem Zustande folgenden allgemeinen Satz erschliefsen zu können :

Das Product aus spec. Wärme und Aequivalentgewicht (die Aequivalentcapacität nach Schmidt) ist für eine chemische Verbindung gleich 0,86 . n (wenn H = 1 und die spec. Wärme des Wassers = 1), wo n eine ganze Zahl, die Characteristik genannt, bedeutet, welche vom Aggregatzustand der Verbindung abhängt. Die Characteristik n einer Verbindung berechnet sich als Summe der Characteristiken n_1, n_2, n_3 . . . der Bestandtheile, d. h. jener Zahlen, mit denen man 0,86 multipliciren mufs, um die Aequivalentcapacität des Bestandtheils, wie sie in der Verbindung bestehend anzunehmen ist, zu finden. Die Zahl n bleibt, für denselben Aggregatzustand, für ein Element constant, in welche Verbindung dasselbe auch treten mag. In der folgenden Tabelle bedeutet q das gewählte Aequivalentgewicht, in der Spalte A steht die Characteristik für den

(1) Correspondenzblatt des naturforsch. Vereins zu Riga, XIV. Jahrg., Riga 1864, S. 85.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme für feste und gasförmige Körper.

festen, in der Spalte B für den gasförmigen Zustand. Schmidt betont die Gleichheit der Characteristik für chemisch analoge Stoffe : Chlor, Brom, Jod und Fluor, dann Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen, weiter Schwefel und Kohlenstoff (!) und Silicium, Titan und Zinn.

Element	Zeichen	q	A	B	Element	Zeichen	q	A	B
Aluminium . .	Al	13,68	4		Mangan .	Mn	27,57	4	
Antimon . .	Sb	120,30	8	4	Molybdän .	Mn	46,00	4	
Arsen . . .	As	75,00	8	4	Natrium .	Na	23,00	8	
Baryum . . .	Ba	68,59	4		Nickel . .	Ni	29,00	4	
Blei	Pb	103,57	4		Phosphor .	P	31,00	8	4
Bor	B	11,04	4		Quecksilber	Hg	100,05	4	
Brom	Br	79,97	7	6	Sauerstoff .	O	8,00	2	2
Calcium . . .	Ca	20,00	4		Schwefel .	S	16,00	3	2
Chlor	Cl	35,46	7	6	Silber . .	Ag	107,97	8	
Chrom . . .	Cr	26,24	4		Silicium .	Si	14,81	4	2
Eisen	Fe	28,00	4		Stickstoff .	N	14,00	8	4
Fluor . . .	Fl	19,00	7	6	Strontium .	Sr	43,67	4	
Jod	J	126,88	7	6	Titan . .	Ti	25,00	4	2
Kalium . . .	K	39,11	8		Wasserstoff	H	1,00	4	2
Kobalt . . .	Co	30,00	4		Wismuth .	Bi	208,00	8	
Kohlenstoff . .	C	6,00	3	2	Wolfram .	W	95,00	4	
„ im Graphit	Cgr	33,00	4		Zink . . .	Zn	32,53	4	
Kupfer . . .	Cu	31,68	4		Zinn . . .	Sn	58,00	4	2
Magnesium .	Mg	12,00	4		Zirkonium .	Zr	22,40	4	

Von den einfachen Stoffen sollen nur Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Zr, Si, Ti, B, W, Mo, Cr, Mn, Zn, Sn, Pb, Fe, Co, Ni, Cu, Hg, Cd, Ir, Pd, Pt, Se und Sauerstoff- und Stickstoffgas solche spec. Wärme haben, daſs dieselbe durch Multiplication von 0,86 mit der Characteristik erhalten werde,' während Wasserstoffgas eine doppelt so groſse besitzt und bei den anderen nicht genannten Elementen ähnliche, schwer erklärliche Abweichungen stattfänden.

Auch für viele Verbindungen paſst die nach der aufgestellten Regel berechnete spec. Wärme nicht mit der beobachteten; Schmidt meint jedoch, es dürfte dem berechneten Werthe der spec. Wärme ein gröſseres Vertrauen beizumessen sein, als dem direct beobachteten. Die einzige für Ihn unerklärliche Abweichung findet er

bei den Legirungen PbBiSn, HgSn und $HgSn_2$, deren beobachtete spec. Wärme gerade um 50% gröfser sei als die berechnete.

Schliefslich sucht Schmidt Seine Behauptung mittelst der mechanischen Wärmetheorie speciell mit Redtenbacher's Ansichten über das Wesen der Wärme theoretisch zu begründen.

P. Kremers (1) hat die Elemente in ihren verschiedenen Aggregatzuständen und mit Rücksicht auf ihre Stellung in dem früher beschriebenen Körpernetz (2) bezüglich ihrer specifischen Wärme verglichen.

Wärmevorgänge bei chemischen Verbindungen.

F. Raoult (3) hat mit dem bekannten Apparate von Favre und Silbermann die bei der Verbindung von Kupfer mit Chlor, Brom, Jod frei werdenden Wärmemengen bestimmt und gefunden :

Calorisches Aequivalent des aufgelösten

Bromkupfers (CuBr)	20180	Wärmeeinheiten
Jodkupfers (CuJ)	7500	„
Chlorkupfers (CuCl)	29500	„

Feinzertheiltes Kupfer wurde in eine Lösung des entsprechenden Salzbildners in der zugehörigen Wasserstoffsäure gebracht. Von der entwickelten Wärme sind 1030 Wärmeeinheiten von der Auflösung von 1 Aeq. Brom in Bromwasserstoffsäure, keine von der Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure und 6030 Wärmeeinheiten sind der Auflösung des trockenen Chlors im Wasser zuzuschreiben, so dafs die Wärmeentwickelung der Verbindung des aufgelösten Chlors mit dem Kupfer nur 23470 Wärmeeinheiten beträgt. Raoult bemerkt, dafs wenn seine Resultate richtig sind, man wahrscheinlich die von Favre und Silbermann gegebenen Wärmeäquivalente verringern müsse, nämlich um 1820 bei den Jodverbindungen, um 2700 bei den Brom- und um 5000 bei den Chlorverbindungen.

(1) Pogg. Ann. CXXII, 588. — (2) Jahresber. f. 1863, 13. — (3) Compt. rend. LIX, 45; Instit. 1864, 252; J. pharm. [3] XLVI, 184.

Wärmevorgänge beim Mischen von Flüssigkeiten.

Bussy und Buignet (1) haben Untersuchungen über die beim Mischen zweier Flüssigkeiten eintretenden Temperaturänderungen angestellt. Sie wählten einfache Flüssigkeiten, d. h. vollkommen homogene, die keine andere Substanz beigemischt oder gelöst enthielten, und brachten immer je zwei Flüssigkeiten zusammen, welche sich in jedem Verhältnifs mit einander mischen lassen, ohne dafs sie eine energische Wirkung auf einander äufsern.

Die folgenden Versuche wurden bei einer mittleren Anfangstemperatur von 20° angestellt, gleiche Volume der zwei Flüssigkeiten zur Mischung gebracht. Die mit dem — Zeichen versehenen Zahlen deuten eine eingetretene Abkühlung an, die mit dem + Zeichen eine stattgefundene Erwärmung.

Mischung	Temperaturänderung	Mischung	Temperaturänderung
Alkohol / Schwefelkohlenstoff	— 5°,60	Essigsäure / Destillirtes Wasser	— 1°,20
Chloroform / Schwefelkohlenstoff	— 5°,00	Aether / Terpentinöl	— 0°,60
Aether / Schwefelkohlenstoff	— 3°,55	Chloroform / Alkohol	+ 2°,90
Aether / Alkohol	— 3°,20	Alkohol / Destillirtes Wasser	+ 7°,80
Terpentinöl / Alkohol	— 2°,40	Aether / Chloroform	+14°,40
Terpentinöl / Schwefelkohlenstoff	— 2°,20		

Die Dampfspannung vorstehender Mischungen ist geringer als die Summe der Dampfspannungen der Bestandtheile bei gleicher Temperatur. Daraus wird auf das Vorhandensein einer Affinität zwischen den zwei Flüssigkeiten geschlossen und dafs demnach bei ihrer Vereinigung Wärme entstehen müsse, deren Menge von dem Grade

(1) Ann. ch. phys. [4] IV, 5; Compt. rend. LIX, 673; Instit. 1864, 337; J. pharm. [3] XLVI, 401.

Wärmevorgänge beim Mischen von Flüssigkeiten.

der gegenseitigen Affinität abhänge. Da nur in dreien der elf mitgetheilten Versuche wirklich Temperaturerhöhung, in den übrigen acht aber Temperaturerniedrigung eintritt, so suchen die Verfasser nach der Ursache einer Wärmeabsorption, welche innerhalb gewisser Grenzen die thermische Wirkung der chemischen Affinität autheben und gar übertreffen kann. Eine Aenderung des Aggregatzustandes tritt in diesen Versuchen nicht ein und die Verfasser finden die Ursache der Wärmeabsorption in der Diffusion der Flüssigkeiten in einander. Die Molecüle jeder Flüssigkeit werden durch das ganze Gemische gleichförmig verbreitet, die gleichartigen Molecüle also von einander entfernt. Diefs wird als eine innere Arbeit aufgefafst, welche auf Kosten von Wärme verrichtet wird, die der Mischung entzogen wird. Die Verfasser glauben sich berechtigt auszusprechen, dafs bei der Mischung zweier Flüssigkeiten, die sich gegenseitig auflösen ohne sich chemisch zu verbinden, Kälteerzeugung die Regel, Wärmeerzeugung die Ausnahme sei. Sie nehmen zwei einander entgegenwirkende Ursachen von Wärmeänderung, nämlich die Affinität und die Diffusion bei Mischversuchen dieser Art als thätig an. In einzelnen Fällen hat die Affinität das Uebergewicht, das Resultat wird aber durch die Wirkung der Diffusion immerhin beeinflufst sein. Schon früher haben Sie die Diffusion als Ursache die Temperaturerniedrigung beim Mischen von Blausäure und Wasser angegeben.

Bussy und Buignet untersuchen auch den Einflufs des Mengenverhältnisses der zwei Flüssigkeiten auf die Temperaturänderung bei ihrer Mischung. Sie finden bei folgenden Verhältnisse das Maximum der Temperaturänderungen :

Wärmevorgänge beim Mischen von Flüssigkeiten.

Mengenverhältnifs		Grm.	Temperaturänderung
1 Aeq.	Alkohol	46,00	— 5°,90
2 „	Schwefelkohlenstoff	76,00	
1 „	Chloroform	50,00	— 5°,10
$3^1/_7$ „	Schwefelkohlenstoff	50,00	
1 „	Alkohol	30,66	— 3°,60
$1^1/_2$ „	Aether	37,00	
1 „	Aether	39,37	— 3°,60
$1^1/_2$ „	Schwefelkohlenstoff	60,63	
1 „	Essigsäure	76,93	— 2°,50
2 „	Wasser	23,07	
1 „	Chloroform	39,33	+ 4°,65
4 „	Alkohol	60,67	
1 „	Alkohol	29,87	+ 9°,10
12 „	Wasser	70,13	

Die Anfangstemperatur bei diesen Versuchen ist 15° - 21°.

In einer früheren Abhandlung : „Untersuchungen über die Blausäure" (1), geben die Verfasser noch folgende Daten :

Blausäure	Wasser	Temperatur-änderung	Blausäure	Wasser	Temperatur-änderung
1 Aeq.	1 Aeq.	— 8°,50	1 Aeq.	3 Aeq.	— 9°,75
1 „	$1^1/_2$ „	— 9°,00	1 „	$3^1/_2$ „	— 8°,25
1 „	2 „	— 9°,25	1 „	4 „	— 7°,75
1 „	$2^1/_2$ „	— 9°,25			

Anfangstemperaturen 14°.

Für dieselben zwei Flüssigkeiten bleiben die bei der Mischung eintretenden Temperaturänderungen immer zwischen wenig weiten Grenzen, was auch das Mengenverhältnifs sein mag, in welchem man die Flüssigkeiten zusammenbringt (2). Durch den Einflufs des Mengenverhältnisses kann jedoch in einigen Fällen die Temperaturänderung entgegengesetzten Sinn annehmen. Nämlich : Mischt man zu 25 Volum Wasser 50 Volum Alkohol auf *einmal* so steigt die Temperatur des Gemisches um 5°,70 über die Anfangstemperatur der zwei Flüssigkeiten. Giefst man

(1) Ann. ch. phys. [4] III, 231. — (2) Einige weitere Angaben über Temperaturänderungen beim Mischen dieser Flüssigkeiten siehe diesen Jahresber. S. 66.

Wärmevorgänge beim Mischen von Flüssigkeiten.

nur erst die Hälfte des Alkohols zu, so erhebt sich die Temperatur um 7°,30, und giefst man dann, nachdem die Mischung wieder die Temperatur der Umgebung angenommen hat, die zweite Hälfte des Alkohols zu, so wird dadurch eine Abkühlung von einem halben Grad bewirkt. Mischt man auf einmal zu 50 Volum Essigsäure 50 Volum Wasser, so sinkt die Temperatur um 1°,20. Giefst man aber erst 15 Volum des Wassers zu, so erhält man eine Abkühlung von 2°,50, und wenn dann die noch fehlenden 35 Volum Wasser zugegossen werden, eine Erwärmung um einen halben Grad. Am Deutlichsten tritt der Einflufs des Mengenverhältnisses auf bei der Mischung von Alkohol und Chloroform :

Mengenverhältnifs			Grm.	Temperatur-änderung	Mengenverhältnifs			Grm.	Temperatur-änderung
6	Aeq.	Chloroform	94,01	−2°50	1	Aeq.	Chloroform	72,17	+1°,70
1	„	Alkohol	5,99		1	„	Alkohol	27,83	
5	„	Chloroform	92,84	−2°,60	1	„	Chloroform	56,46	+4°,10
1	„	Alkohol	7,16		2	„	Alkohol	43,54	
4	„	Chloroform	91,20	−2°,40	1	„	Chloroform	46,36	+4°,55
1	„	Alkohol	8,80		3	„	Alkohol	53,64	
3	„	Chloroform	88,61	−2°,20	1	„	Chloroform	39,33	+4°,65
1	„	Alkohol	11,39		4	„	Alkohol	60,67	
2	„	Chloroform	83,84	−0°,90	1	„	Chloroform	34,15	+4°,50
1	„	Alkohol	16,16		5	„	Alkohol	65,85	
1½	„	Chloroform	77,56	−0°,00	1	„	Chloroform	30,18	+4°,20
1	„	Alkohol	22,44		6	„	Alkohol	69,82	

Bei der Mischung von 22,44 Grm. Alkohol mit 77,56 Grm. Chloroform halten sich die entgegengesetzten Ursachen der Temperaturänderung das Gleichgewicht, man bemerkt aber, dafs beim allmäligen Zufliefsen des Alkohols das Thermometer zunächst um ungefähr 2°,5 sinkt und dann erst wieder sich auf seinen anfänglichen Stand erhebt.

Die Anfangstemperatur der zwei zu mischenden Flüssigkeiten hat einen sehr merklichen Einflufs auf die entstehende Temperaturänderung. Im Allgemeinen werden die Abkühlungen desto beträchtlicher, je höher die Anfangstemperatur ist :

Wärmevorgänge beim Mischen von Flüssigkeiten.

Flüssigkeiten	Verhältnifs	Anfangstemperatur	Abkühlung
Blausäure u. Wasser . . .	GleicheGewichte	+ 14°	9°,75
" " " . . .	" "	0°	6°,40
Schwefelkohlenstoff u. Alkohol	Gleiche Volume	+ 21°,9	5°,60
" " "	" "	0°	8°
Essigsäure u. Wasser . . .	1 Aeq. u. 2 Aeq.	+ 32°,4	3°,4
" " " . . .	" "	+ 17°,1	2°,5

Bei dem Mischen erleiden die Flüssigkeiten eine Volumänderung, d. h. wenn die Mischung wieder die Anfangstemperatur angenommen hat, so ist ihr Volum entweder gröfser oder kleiner als die Summe der Volume der Bestandtheile. Zwischen den gleichfalls in gröfserer Zahl von Bussy und Buignet gemessenen Volumänderungen (1) und den Temperaturänderungen beim Vermischen konnten Sie keinen Zusammenhang entdecken (2). Einige Mischungen, welche sich zusammenziehen entwickeln, andere aber absorbiren dabei Wärme.

H. Sainte-Claire Deville (3) erwähnt, dafs Er mit ähnlichen Untersuchungen, wie die vorstehend berichteten, schon länger beschäftigt ist und einen Theil Seiner Resultate bereits veröffentlicht hat.

Auch Favre bemerkt (4), dafs Er Sich bekanntlich schon lange mit solchen thermischen Untersuchungen beschäftigt, wie sie von Bussy und Buignet veröffentlicht wurden. Er theilt folgende neue Ergebnisse Seiner Untersuchungen einstweilen mit (5) :

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 68. — (2) Fleury (J. pharm. [3] XLVI, 162) versucht eine Erklärung im Sinne der mechanischen Wärmetheorie. — (3) Compt. rend. LIX, 688; vgl. Jahresber. f. 1860, 32. — (4) Compt. rend. LIX, 788; im Ausz. Instit. 1864, 378. — (5) Die erste Tabelle ist hier mitgetheilt wie sie, ohne weitere Erklärung, im Originale steht; sie ist wohl so zu verstehen, dafs 4 Aeq. Wasser nur im ersten Falle zu 1 Aeq. Methylalkohol gesetzt wurde, im zweiten Falle 4 Aeq. Wasser zu einem Gemische von 1 Aeq. Methylalkohol und 4 Aeq. Wasser u. s. w. *B.*

Wärmevorgänge beim Mischen von Flüssigkeiten.

Wirkung des Wassers auf 1 Aeq. Methylalkohol :

Aequivalente Wasser	Wärmeeinheiten
4	605,16
4	336,82
4	197,78
4	126,65
4	62,57

Wirkung des Wassers auf 1 Aeq. Methylalkohol :

Aequivalente Wasser	Wärmeeinheiten
4	54,97
4	46,12
4	36,00
4	19,26

Wirkung des Aethylalkohols auf 4 Aeq. Methylalkohol, auf 1 Aeq. Amylalkohol, auf 1 Aeq. Caprylalkohol und auf 1 Aeq. Glycol :

Methylalkohol		Amylalkohol		Caprylalkohol		Glycol	
Aeq. Alkohol	Wärme-einheiten	Aeq. Alkohol	Wärme-einheiten	Aeq. Alkohol	Wärme-einheiten	Aeq. Alkohol	Wärme-einheiten
1	—21,30	1	—85,16	5	—303,97	1	—142,76
5	—85,69	2	—58,87	10	—189,80	5	—191,15
4	—53,93	5	—57,68			10	— 50,01
10	—43,11						

Wirkung von 5 Aeq. Aethylalkohol auf 1 Aeq. folgender Alkohole :

	Wärmeeinheiten
Methylalkohol . .	— 51,01
Amylalkohol . . .	—175,04
Caprylalkohol . .	—303,97
Glycol	—322,96
Glycerin	—650,92

Aus diesen und ähnlichen Resultaten zieht Favre die Schlüsse :

1) Die bei der Vermischung von Aethylalkohol mit einem seiner Homologen absorbirt werdende Wärmemenge ist desto gröſser, einem je condensirteren Kohlenwasserstoff der respective Alkohol entspricht. Bei den vielatomigen Alkoholen ist die Wärmeabsorption bedeutender als bei den einatomigen.

2) Bei der Einwirkung von Wasser auf Methylalkohol und Aethylalkohol wird Wärme entwickelt und zwar mehr bei dem Alkohol dessen Aequivalent das geringere ist.

3) Bei der Vermischung von Alkoholen mit einander wiegt die der Diffusion entsprechende Wärmewirkung (Abkühlung) vor, umgekehrt ist es bei der Vermischung von Wasser mit den verschiedenen Alkoholen; und wie zu erwarten war, entwickelt Methylalkohol, der in Folge

der Diffusion am wenigsten Wärme absorbirt, bei dem Vermischen mit Wasser die meiste Wärme.

Volumänderung beim Mischen von Flüssigkeiten.

Bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung (1) haben Bussy und Buignet die beim Vermischen einfacher homogener Flüssigkeiten eintretenden Volumänderungen studirt. Sie haben dieselbe durch Untersuchung der spec. Gewichte der Bestandtheile und der Mischung ermittelt. In den folgenden Tabellen bezeichnet V die Summe der Volume der gemischten Flüssigkeiten, V' das wirkliche Volum der Mischung (alles für gleiche Temperaturen).

Alkohol und Aether.

Mischungsverhältnifs von Aether und Alkohol nach Aequivalenten	Zusammenziehung $\frac{V-V'}{V}$	Mischungsverhältnifs von Aether und Alkohol nach Aequivalenten	Zusammenziehung $\frac{V-V'}{V}$
1 : 3	0,0070	2 : 1	0,0084
1 : 2	0,0074	3 : 1	0,0070
1 : $1^1/_2$	0,0079	4 : 1	0,0069
1 : 1	0,0080	5 : 1	0,0061
$1^1/_2$: 1	0,0091	6 : 1	0,0060

Dem Verhältnifs $1^1/_2$ Aeq. Aether und 1 Aeq. Alkohol entspricht das Maximum der Zusammenziehung und auch das Maximum der Temperaturerniedrigung.

Bei der Mischung von Aether und Schwefelkohlenstoff findet eine sehr geringe Zusammenziehung statt, deren Maximalwerth etwa 0,002 ist. Bei der Mischung von Chloroform und Alkohol erhält man immer eine Zusammenziehung. Diese ist beträchtlicher bei jenen Mischungen, welche eine Temperaturerhöhung erzeugen, als bei jenen, die eine Abkühlung hervorrufen (2).

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 62, 66. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 65.

Volumänderung beim Mischen von Flüssigkeiten.

Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

Mischungsverhältnifs von Schwefelkohlenstoff und Alkohol nach Aequivalenten	Temperaturabnahme	Volumzunahme $\frac{V'-V}{V}$	Mischungsverhältnifs von Schwefelkohlenstoff und Alkohol nach Aequivalenten	Temperaturabnahme	Volumzunahme $\frac{V-V'}{V}$
1 : 3	2°,70	0,0060	2 : 1	5°,90	0,0075
1 : 2	3 ,70	0,0066	3 : 1	5 ,85	0,0071
1 : 1½	4 ,20	0,0082	4 : 1	5 ,60	0,0066
1 : 1	5 ,00	0,0091	5 : 1	5 ,50	0,0058
1¼ : 1	5 ,40	0,0104	6 : 1	5 ,45	0,0057
1½ : 1	5 ,55	0,0080			

Werden Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit einander gemischt, so ist stets eine Volumzunahme zu bemerken, allein eine geringere, als im vorigen Fall. Maximalwerth ungefähr 0,006 bei 3 Aeq. Schwefelkohlenstoff auf 1 Aeq. Chloroform.

Bei der Mischung von Essigsäure und Wasser findet eine Contraction statt, die am gröfsten ist, wenn 2 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. monohydratischer Säure kommen.

Blausäure und Wasser. (1)

Blausäure	Wasser	Zusammenziehung $\frac{V-V'}{V}$	Blausäure	Wasser	Zusammenziehung $\frac{V-V'}{V}$
1 Aeq.	1 Aeq.	0,0328	1 Aeq.	3 Aeq.	0,0628
1 „	1½ „	0,0541	1 „	3½ „	0,0535
1 „	2 „	0,0603	1 „	4 „	0,0468
1 „	2½ „	0,0611			

Spec. Volume der Elemente.

P. Kremers (2) hat die Beziehungen untersucht, welche sich bei dem Vergleich der spec. Volume derjenigen einfachen Stoffe ergeben, die in den Linien 1ster, 2ter und 3ter Richtung des früher beschriebenen Körpernetzes (3) liegen.

Ausdehnung durch Erwärmung bei festen Körpern (Porcellan).

H. Sainte-Claire Deville und L. Troost (4) haben die lineare Ausdehnung des Porcellans von Bayeux durch die Wärme gemessen. Sie haben dasselbe bis zu

(1) Ann. ch. phys. [4] III, 240. — (2) Pogg. Ann. CXXII, 245. — (3) Jahresber. f. 1863, 13. — (4) Compt. rend. LIX, 162; Instit. 1864, 238.

Ausdehnung durch Erwärmung bei festen Körpern (Porcellan).

1524° erhitzt. Die Temperatur wurde durch ein Luftthermometer, das aus derselben Porcellanart gefertigt war, angegeben. Bei der Erhitzung zu sehr hoher Temperatur ändert sich die moleculare Constitution des Porcellans der Art, dafs dasselbe eine dauernde Ausdehnung und dem entsprechend eine Dichtigkeitsminderung erleidet. Während das Porcellan (bei etwa 17°) vor dem Erhitzen die Dichtigkeit 2,146 hatte, war dieselbe 2,060 geworden, nachdem bis zum Rothglühen, 2,023 nachdem ein- oder auch zweimal bis zum Weifsglühen erhitzt worden war. Die permanente Ausdehnung des Porcellans scheint keine merkliche Aenderung des Werthes des normalen Ausdehnungscoëfficienten zu bewirken. Zwischen 1000° und 1400° ändert sich der Ausdehnungscoëfficient wenig; er bleibt zwischen 0,0000160 und 0,0000170. Allein gegen 1500° und darüber wächst er plötzlich auf 0,0000200.

Das Porcellan von Bayeux ist also bis zu Temperaturen von 1500° als ein sehr genaues Pyrometer brauchbar und die Verfasser hoffen, da man es mit dem Knallgasgebläse löthen kann, seine Verwendung zu physikalischen Apparaten, die grofsen Nutzen bringen können.

Ausdehnung von Flüssigkeiten; Beziehungen zwischen dem Volum der Flüssigkeiten und der Spannung ihres Dampfs.

J. J. Waterston (1) veröffentlicht Seine auf Grund der experimentellen Untersuchungen von Pierre, Dulong und Drion gewonnenen Ansichten über Beziehungen zwischen dem Volum einer Flüssigkeit und der Spannung ihres Dampfes bei derselben Temperatur und über die Ausdehnung der Flüssigkeiten.

Ausdehnung von Gasen.

Wenn man die Volume der schwefligen Säure, wie sie Regnault für verschiedene, nach dem Luftthermometer gemessene Temperaturen ermittelt hat, als Ordinaten und die zugehörigen Temperaturen als Abscissen aufträgt, so zeigt Potter (2), dafs man sehr nahezu eine Hyperbel erhält. (Während also dieselbe Construction für Luft

(1) Phil. Mag. [4] XXVII, 348. — (2) Phil. Mag. [4] XXVIII, 271.

Ausdehnung von Gasen.

eine gerade Linie ergäbe.) Aus drei zusammengehörigen Coordinaten kann man dann den Asymptotenwinkel berechnen. Potter wählt folgende Angaben :

Volum der schwefligen Säure bei	0°	ist gleich	1
"	98°,12	" "	1,37532
"	299°,90	" "	2,13701

und findet dann für die trigonometrische Tangente des halben Asymptotenwinkels 0,3730. Ist nun die Temperatur der schwefligen Säure sehr hoch, dieselbe also von ihrem Condensationspunkte weit entfernt, so kann man die Asymptote an Stelle des Hyperbelbogens nehmen und fällt somit für die Volumänderung mit der Temperatur auf das Gay-Lussac'sche Gesetz $V = V_o(1 + \alpha t)$. Hiernach ist α zu 0,00373 bestimmt. Daraus schliefst Potter, dafs Regnault's Erwartung, für sehr hohe Temperaturen sei der Ausdehnungscoëfficient für alle Gase gleich 0,00366, nicht bestätigt wird (1).

Potter findet a priori das Ausdehnungsgesetz $\frac{dV}{V} = \alpha$, welches $V = V_o e^{\alpha t}$ liefert, rationaler als das Gay-Lussac'sche, das aus diesem hervorgeht, wenn man die Exponentialgröfse in eine Reihe entwickelt und die Terme höherer Ordnung vernachlässigt, hält aber das Gay-Lussac'sche Gesetz für exacter bei niederen Temperaturen sowohl, als auch, und zwar in höherem Grade noch, bei hohen Temperaturen.

Sieden.

L. Dufour (2) hat den Einflufs untersucht, welchen Druckerniedrigung auf den Siedepunkt, zunächst des

(1) Es bleibt zu bemerken, dafs wenn auch die Hyperbel ziemlich gut zu den Versuchsergebnissen zwischen 0° und 217° pafst (so weit liegen Versuche vor), doch noch keine Berechtigung zu einer Extrapolation, wie sie Potter vornimmt, besteht. *B.* — (2) N. Arch. ph. nat. XXI, 201; Pogg. Ann. CXXIV, 295; im Ausz. Compt. rend. LVIII, 1020, 1054; Dingl. pol. J. CLXXIII, 266; Phil. Mag. [4] XXVIII, 78, 324.

Sieden.

Wassers, ausübt. Es ergab sich Ihm das allgemeine, Seine frühere Untersuchung (1) bestätigende Resultat, dafs das Temperaturminimum, bei welchem das Sieden einer Flüssigkeit unter einem bestimmten äufseren Druck beginnen *kann*, allerdings dem Punkte entspricht, wo die Spannkraft des Dampfes diesem Druck das Gleichgewicht hält, dafs aber die wirkliche Siedetemperatur je nach den gegebenen, auf die molecularen Vorgänge in der Flüssigkeit influirenden Bedingungen eine höher liegende und veränderliche ist. — Wasser, das vorläufig unter gewöhnlichem Druck bis nahe zum Sieden erhitzt war, und dann wieder auf die Temperatur t abgekühlt ist, zeigt, wenn der Druck bis zur Spannkraft des Wasserdampfs bei t vermindert wird, regelmäfsiges Sieden. War das Wasser längere Zeit im Kochen unterhalten worden, so tritt bei abermaliger Abkühlung und entsprechender Druckverminderung das Sieden häufig nicht wieder ein, welche Erscheinung sich um so sicherer und auffallender zeigt, je öfter der Versuch (Erhitzen unter gewöhnlichem Druck auf 100°, Entfernen der Wärmequelle und langsames Auspumpen, wenn die gewünschte Temperatur erreicht ist) wiederholt wurde; das Wasser kann zuletzt noch 20° und selbst 30° über der dem Dalton'schen Gesetz entsprechenden Siedetemperatur flüssig bleiben. Zusatz von frischem Wasser stellt die Regelmäfsigkeit des Siedens für einige Zeit wieder her; auch feste Körper, wie Metallfragmente, Quarzstücke, Holz, Kohle und ähnliche Substanzen üben denselben Einflufs; ihre Wirksamkeit geht jedoch nach öfterem Kochen wieder verloren, sie verhalten sich dann wie die Wandungen des Siedegefäfses. Ueberhitztes Wasser erscheint vollkommen ruhig und unbeweglich; geringe äufsere Erschütterungen (selbst Bewegung der Luft durch starke Töne) können in demselben

(1) Jahresber. f. 1861, 37.

Sieden.

explosionsartiges Aufkochen hervorrufen; auch bei plötzlicher, wenn gleich geringer weiterer Druckverminderung kann stürmisches Kochen eintreten. Dufour kommt in Folge dieser Beobachtungen, indem Er die Wirksamkeit fester Körper von anhängender Luft ableitet, wie Donny (1) und Grove (2) zu dem Schlufs, dafs die Anwesenheit eines Gases im Innern einer Flüssigkeit auf das regelmäfsige Sieden derselben von wesentlichem Einflufs ist, wofür Er in folgendem Versuch einen weiteren Beweis findet. Befestigt man in dem Tubulus des Siedegefäfses 2 Platindrähte, die in das erhitzte Wasser tauchen, und verbindet man, wenn dieselben nach öfterem Sieden des Wassers unter niederem Druck unwirksam geworden sind, ihre freien äufseren Enden mit den Polen einer galvanischen Batterie, so beginnt das Sieden des überhitzten Wassers augenblicklich mit gröfster Heftigkeit. Bei anhaltendem Durchleiten eines schwachen Stromes bleibt in Folge der schwachen Gasentwickelung das Sieden für beliebige Zeit vollkommen normal. Dufour knüpft hieran eine Erklärung der Dampfkesselexplosionen, bezüglich welcher wir auf Seine Abhandlung verweisen.

Auf die Beobachtungen von Donny (3), Grove (4) und Dufour (vgl. S. 71) gestützt, hat Wolf (5) die Ansicht ausgesprochen, dafs der sogenannte Siedepunkt nicht länger als eine characteristische Eigenschaft der Körper, sondern nur als die Temperatur einer unter abnormen Bedingungen stattfindenden Oberflächenverdampfung zu betrachten sei. Denkt man sich eine flüssige homogene und im Raum vollkommen isolirte Masse, so mufs dieselbe, wenn sie fortwährend in der Weise erhitzt wird, dafs alle ihre Theile gleiche Temperatur haben, eine mehr oder weniger rasche Oberflächenverdampfung, nie aber Dampfbildung

(1) Jahresber. f. 1847-48, 9. — (2) Jahresber. f. 1863, 57. — (3) Jahresber. f. 1847-48, 9. — (4) Jahresber. f. 1863, 57. — (5) Instit. 1864, 197.

Sieden. im Innern zeigen, so lange die Temperatur nicht erreicht ist, bei welcher die Molecularcohäsion durch die Wärme überwunden wird; auf diesem Punkte angelangt wird sich die ganze Masse plötzlich in Dampf verwandeln. Wäre die Flüssigkeit in einem vollständig damit erfüllten verschlossenen Gefäfs enthalten, dessen Ausdehnung mit jener der Flüssigkeit gleichen Schritt hielte, so würde die Verwandlung des Dampfs immer noch bei derselben Temperatur, ohne Aenderung des Volums und folglich ohne Production einer äufseren Arbeit stattfinden. Diese Temperatur, oberhalb welcher ein flüssiger, durch Wärme unzersetzbarer Körper den flüssigen Zustand nicht bewahren und auf welchen der Druck nur von geringem Einflufs sein kann, bezeichnet Wolf als Verdampfungspunkt (*point de vaporisation*). Zur Prüfung dieser Ansicht hat Derselbe Cagniard de la Tour's Versuch (1) in folgender Weise wiederholt. Zwei Röhren, von welchen die eine fast zur Hälfte, die andere nicht ganz zu einem Drittheil mit Aether gefüllt war, wurden verschlossen im Oelbad erhitzt. Der Inhalt beider Röhren verwandelte sich, soweit dies beobachtet werden konnte (der hier gebildete Aetherdampf hat mit dem flüssigen Aether fast gleiches Brechungsvermögen), nahezu in demselben Augenblick (bei etwa 200°) in Dampf. Bei der nachherigen freiwilligen Abkühlung begann die Verdichtung nach etwa 20 Minuten mit der Bildung eines opaken Nebels, und zwar für beide Röhren in einem Intervall von nur 20 Secunden, einem unbedeutenden Temperaturunterschied entsprechend. Da das Verhältnifs der Dampfmengen in beiden Röhren gröfser war als 4 : 3, so folgert Wolf aus den beobachteten Erscheinungen für den Aether eine feste, vom Druck nahezu unabhängige Verdampfungstemperatur. — Im Anschlufs an diese Betrachtungen spricht Wolf noch

(1) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., I, 230.

Sieden.

die Vermuthung aus, daſs die bis jetzt nicht verdichteten Gase bei gewöhnlicher Temperatur über ihren Verdampfungspunkt erhitzt sind und sich daher nicht durch Druck, sondern durch starke Abkühlung werden verdichten lassen.

Terreil (1) hat die Erscheinungen beschrieben, welche bei dem Erhitzen von Flüssigkeiten in Gefäſsen von Papier oder mit Papierböden (es wurde Schreibpapier angewandt) beobachtet werden. Wasser kann in einem solchen Apparat nur dann langsam zum Sieden gebracht werden, wenn der Flüssigkeitsspiegel kleiner ist als die erhitzte Papierfläche; ist derselbe eben so groſs oder gröſser, so steigt die Temperatur des Wassers 1 MM. vom Boden nur auf 85° und am Boden selbst nicht über 97°. Während des Erhitzens (bei welchem das Papier auch durch die stärkste Flamme nicht entzündet wird) durchdringen die Flammengase continuirlich die Papierwandung und entweichen in Blasen aus der Flüssigkeit. Enthält das Wasser Kupfer- oder Silbersalze gelöst, so bekleidet sich die äuſsere Papierfläche bald mit einem Ueberzug von reducirtem Metall. — Alkohol entzündet sich, wenn er in einem solchen Gefäſse durch eine Flamme erhitzt wird, sogleich an der Auſsenseite.

Destillation gemischter Flüssigkeiten.

Als weiteren Beleg für die eventuelle Erfolglosigkeit fractionirter Destillationen (2) führt M. C. Lea (3) an, daſs bei dem Erhitzen eines Gemenges der salzs. Salze des Aethylamin's, Diäthylamin's und Triäthylamin's mit caustischem Alkali das am wenigsten flüchtige Triäthylamin, wenn die Menge desselben nicht sehr vorwiegt, fast vollständig in den ersten Antheil des Destillates und nur spurweise in die späteren, welche Aethylamin und Diäthylamin enthalten, übergeht.

(1) Bull. soc. chim. [2] I, 15. — (2) Jahresber. f. 1863, 59. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 377; Phil. Mag. [4] XXVIII, 75; Chem. News X, 15; J. pr. Chem. XCIV, 126.

Mittlere Schmelz- und Siedepunkte der Elemente.

P. Kremers (1) hat die Beziehungen erörtert, welche sich ergeben, wenn man die Glieder des früher von Ihm für die unzerlegten Stoffe angedeuteten Körpernetzes (2) bezüglich der Temperaturgrenzen untersucht, innerhalb welcher sie den festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand bewahren. Es zeigen sich bei diesem Vergleich die ersten Differenzen der Schmelz- und Siedepunkte in den Linien dieses Körpernetzes nicht constant; das arithmetische Mittel der Schmelz- und Siedepunkte zweier durch ein Mittelatom getrennter Atome entspricht daher auch nicht derjenigen Temperatur, bei welcher der Schmelz- oder Siedepunkt des Mittelatoms liegt. Die Unterschiede, auf den mittleren Schmelz- und Siedepunkt als Einheit bezogen nennt Kremers die Modification desselben. Bezüglich der näheren Entwickelung verweisen wir auf die Abhandlung.

Spannkraft der Dämpfe aus gemischten Flüssigkeiten und Zusammenhang mit der Affinität der Flüssigkeiten.

Bussy und Buignet haben die merklichen Volumzunahmen beim Vermischen von Alkohol und Schwefelkohlenstoff als ein Anzeichen geringer Affinität zwischen diesen Flüssigkeiten betrachtet und dieſs durch Vergleichung der Spannkräfte der Dämpfe der einzelnen Flüssigkeiten und der ihrer Mischungen zu prüfen Sich veranlaſst gesehen (3). Sie fanden in der That die Verminderung der Dampfspannung geringer, als sie für andere Flüssigkeitsmischungen unter ähnlichen Umständen gefunden wird. Sie fanden, wenn F die Summe der Spannkräfte der Dämpfe der zwei Flüssigkeiten und f die Spannkraft des Dampfes der Mischung, alles bei 19°, bedeutet:

Schwefelkohlenstoff	Alkohol	$\frac{F-f}{F}$
1 Aeq.	3 Aeq.	0,3351
1 „	1 „	0,1819
$1^1/_2$ „	1 „	0,1200
6 „	1 „	0,0482

(1) Pogg. Ann. CXXII, 99. — (2) Jahresber. f. 1863, 18. — (3) In der S. 62 angef. Abhandl.

Dieselben Verfasser haben die Dampfspannung eines Gemisches oder einer Lösung von Blausäure mit Wasser untersucht (1) und bei 13,25 gefunden :

Blausäure	Wasser	$\frac{F-f}{F}$	Blausäure	Wasser	$\frac{F-f}{F}$
1 Aeq.	1 Aeq.	0,800	1 Aeq.	3 Aeq.	0,738
1 „	$1^1/_2$ „	0,759	1 „	$3^1/_2$ „	0,722
1 „	2 „	0,751	1 „	4 „	0,718
1 „	$2^1/_2$ „	0,741			

Condensation von Dämpfen an der Oberfläche fester Körper.

Nach G. Magnus (2) verdichten nicht nur die pulverförmigen Substanzen, sowie Glas und Porcellan, sondern auch alle Metalle (rauh, polirt oder mit Firnifs überzogen) und feste unorganische und organische Substanzen ganz allgemein an ihrer Oberfläche die verschiedensten Dämpfe in solchem Mafse, dafs dadurch wahrnehmbare Temperaturveränderungen entstehen. An der Oberfläche aller festen Körper haftet demnach eine mit dem Feuchtigkeitszustand der Atmosphäre veränderliche verdichtete Dampfschicht.

Zersetzungen durch Wärme. Normale und abnorme Dampfdichten.

Gegen den von Deville (3) beschriebenen, auf die Verbindungsfähigkeit der Salzsäure und des Ammoniaks in hoher Temperatur bezüglichen Versuch waren von Wanklyn und Robinson (4) Bedenken erhoben worden, über welche bereits berichtet wurde. Durch dieselben Betrachtungen geleitet hat C. Than (5) Deville's Versuch in abgeänderter Weise wiederholt. Wir verweisen bezüglich der genaueren Beschreibung des angewendeten Apparates und der nöthigen Vorsichtsmafsregeln, welche insbesondere durch den Umstand geboten sind, dafs nach Than's Beobachtung Salzsäuregas bei längerem Contact

(1) Ann. ch. phys. [4] III, 245. — (2) Pogg. Ann. CXXI, 174; Ann. ch. phys. [4] III, 270; N. Arch. ph. nat. XX, 15; Phil. Mag. [4] XXVII, 241; im Ausz. J. pharm. [4] I, 210; Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 109. — (3) Jahresber. f. 1863, 40. — (4) Ebendaselbst. — (5) Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 129; Chem. Centr. 1865, 89; Ann. ch. phys. [4] III, 468; Bull. soc. chim. [2] III, 173.

Zersetzungen durch Wärme. Normale und abnorme Dampfdichten.

mit siedendem Quecksilber unter Abscheidung von Wasserstoff theilweise zerlegt wird, auf die Abhandlung und beschränken uns auf Folgendes. Than führte ein Salzsäuregas enthaltendes dünnwandiges Glasgefäfs in ein mit Quecksilber gefülltes, in der Quecksilberwanne aufgestelltes Eudiometer ein, leitete hierauf trockenes Ammoniakgas in letzteres und erhitzte es durch einen Natanson'schen Ofen (1), bis das Luftbad eine constante Temperatur zwischen 350° und 360° angenommen hatte. Mittelst enger Glasröhren, welche an das dünnwandige Glasgefäfs angelöthet waren und deren Enden in die Quecksilberwanne tauchten, konnte dann so viel Salzsäure ausgesogen werden, dafs beide Gase unter gleichem Druck standen. Als das innere Glasgefäfs hierauf durch Anschlagen an die Wand des Eudiometers zertrümmert wurde und beide Gase sich mischten, fand keine erhebliche Aenderung des Volums statt; auch war eine Ausscheidung von festem Salmiak nicht zu bemerken. Bei etwas niedrigerer Temperatur (zwischen 330° und 340°) wiederholt gab der Versuch eine deutliche Volumverminderung, auf welche bald (nicht sogleich) eine sichtbare Trübung durch ausgeschiedenen Salmiak folgte. Than schliefst, dafs die beiden Gase bei 350° keine chemische Wirkung auf einander üben, da sie sich wie indifferente Luftarten und ohne wahrnehmbare Wärmeentwickelung mischen und dafs demnach der Salmiakdampf bei dieser Temperatur allerdings nur ein Gemenge ist, während bei wenig niedrigerer Temperatur (unter einem Druck von etwa 500^{mm}) Verbindung stattfinden kann. — Auch das Argument, welches Deville für die Ansicht, dafs der Salmiakdampf kein Gemenge sei, aus der Beständigkeit desselben bei Temperaturen, welche das freie Ammoniak zum grofsen Theil zersetzen, geschöpft hatte, hält Than nach Seinen hierauf bezüglichen Ver-

(1) Jahresber. f. 1856, 20.

Zersetzungen durch Wärme. Normale und abnorme Dampfdichten.

suchen nicht für zulässig, sofern andere auf das Ammoniak nicht chemisch einwirkende Substanzen dessen Zersetzung in der Glühhitze ebenfalls hindern. Than fand, als Er einerseits I. reines und trockenes Ammoniakgas, andererseits II. die aus einer wässerigen Lösung von Ammoniak entwickelten Dämpfe und III. ein Gemenge von trockenem Ammoniak und Quecksilberdampf durch lebhaft rothglühende Glasröhren leitete und die Gase nach längerem Durchleiten im Quecksilbergasometer über einer Wasserschicht aufsammelte, durch eudiometrische Untersuchung des von Wasser nicht absorbirbaren Antheils (dieser betrug für ungefähr gleiche Volume von I. 16,1 CC., von II. 0,79 CC., von III. 0,83 CC.) und volumetrische Bestimmung des im Wasser gelösten Ammoniaks, dafs sich von 1000 Th. Ammoniak, welche durch die Röhren geleitet worden waren, in I. 14,08 Th., in II. 0,35 Th. und in III. 0,68 Th. zersetzt hatten. Ein ähnlicher Erfolg wurde bei Anwendung von Porcellanröhren erhalten. — Auch den von Pebal beschriebenen Diffusionsversuch hat Than wiederholt mit der Modification, dafs die Diffusion in einer Atmosphäre von Stickgas und durch eine aus pulverigem neutralem Salmiak geprefste Scheidewand stattfand (1). Das mit Pebal's Beobachtung übereinstimmende Ergebnifs zeigte die Grundlosigkeit der gegen die Beweiskraft dieses Versuchs angeregten Zweifel. Than entwickelt dann noch allgemeinere Betrachtungen über Dampf- und Gasvolum und über das Gay-Lussac'sche Volumgesetz. Er formulirt den Zusammenhang zwischen dem Moleculargewicht und dem Volum gas- und dampfförmiger Körper in dem Seiner Ansicht nach allgemein gültigen Satz : „der Raum, welchen eine dem Moleculargewicht entsprechende Menge der verschiedenen Körper im Dampfzustand erfüllt, ist bei allen

(1) Zu Vorlesungsversuchen empfiehlt Than jedoch ein Asbestdiaphragma.

Zersetzungen durch Wärme. Normale und abnorme Dampfdichten.

chemisch homogenen Dämpfen gleich“ und bezeichnet denselben als das neuere Volumgesetz der Gase.

H. Sainte-Claire Deville (1) hält Than's Versuch (S. 77) zur Entscheidung der Frage, ob Ammoniak und Salzsäure sich bei 350° unter Entwickelung von Wärme verbinden können, keineswegs für geeignet, sofern es 1) schon wegen des Einflusses der Quecksilberdämpfe sehr schwierig sei, eine constante Temperatur im Innern des Apparates zu erreichen und dieselbe zu bestimmen; 2) die Gasmasse im Verhältniſs zu den beiden Umhüllungen von Glas so wenig betrage, daſs die entwickelte Wärme sogleich durch die Wandungen absorbirt werde; und 3) in Folge des erheblichen Unterschiedes in der Dichte der beiden Gase die Vermischung und folglich auch die Wärmeentwickelung nur allmälig stattfinde und demnach kein merklicher thermometrischer Effect zu erwarten sei. Deville hat Seinen Versuch unter Bedingungen wiederholt, welche nach Ihm die angeführten Fehler ausschlieſsen. Der hierzu benutzte Apparat bestand aus einem etwa 150 CC. fassenden Kolben, an dessen Boden zwei Gasleitungsröhren von 1 Meter Länge angelöthet waren, welche den Kolben spiralig umgaben und denselben überragten; letzterer war in ein cylindrisches, durch die Dämpfe von siedendem Quecksilber erhitztes Gefäſs (eine abgeschnittene Quecksilberflasche) eingesenkt. Durch die eine der Gasleitungsröhren wurde ein Strom von trockenem salzs. Gas (20-25 Liter in der Stunde und ohne Druck) zugeleitet und, nachdem die mittelst eines Luftthermometers von geringem Gewicht bestimmte Temperatur constant geworden war, durch die zweite Gasleitungsröhre trockenes Ammoniakgas mit derselben Geschwindigkeit wie die Salzsäure zugeführt. Sogleich zeigte sich eine merkliche Temperaturerhöhung (die capillare Quecksilbersäule des mit dem

(1) Compt. rend. LIX, 1057; Instit. 1864, 410; Bull. soc. chim. [2] III, 11; Chem. Centr. 1865, 310; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXII, 258.

Zersetzungen durch Wärme. Normale und abnorme Dampfdichten.

Luftthermometer verbundenen Manometers stieg in einigen Minuten um mehrere Centimeter), die mit der Unterbrechung des Ammoniakstroms wieder verschwand und bei erneutem Zuleiten abermals eintrat, so dafs über die Richtigkeit der Thatsache nach Deville kein Zweifel bleibt. — Deville knüpft hieran noch Bemerkungen gegen die Ansicht, die Wärmeentwickelung beim Zusammentreffen von erhitztem Ammoniak und Salzsäure sei vielleicht jener bei der Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Wasser zu vergleichen (1) und beruhe nicht auf einer wirklichen Verbindung. Er erblickt in der Aenderung des Zustandes und der physikalischen und chemischen Eigenschaften das einzig sichere Criterium für das Stattfinden einer Verbindung. Wärmeentwickelung oder -Bindung (sofern sie von einer Aenderung des Volums begleitet ist) spreche weder für noch gegen dieselbe; wenn aber zwei Gase bei ihrem Zusammentreffen ohne sich zu condensiren dennoch Wärme entwickeln, so sei eine wirkliche Verbindung anzunehmen. — Als Argument gegen die Ansicht, dafs die sogenannten abnormen Dampfdichten nur die Dichten von Gemengen sind (welche Ansicht Deville, wie Er jetzt mittheilt, früher ebenfalls hegte, aber in Folge Seiner Untersuchungen verlassen hat) führt Derselbe noch die Verbindungen des Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff an. Nach jener Ansicht würde Schwefelammonium (NH_4S = 4 Vol.) sich unzersetzt verflüchtigen; Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium (NH_4S, HS = 8 Vol.) dagegen beim Erhitzen (in NH_3 und 2HS) zerfallen. Nach Deville könnte letztere Verbindung sich aber nur in Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff spalten; der Dampf der zersetzten Verbindung müfste demnach nicht 8, sondern 6 Vol. erfüllen. — Deville schliefst ferner aus der von Ihm und Troost beobachteten Constanz der Dampfdichten des Arsens und Phosphors bei sehr hohen Temperaturen,

(1) A. Wurz, Leçons de philosophie chimique, Paris 1864, 78.

Zersetzungen durch Wärme. Normale und abnorme Dampfdichten.

dafs die Ausdehnungscoëfficienten dieser Dämpfe nicht weiter veränderlich sind und dafs daher keine Berechtigung vorliege, eine Verminderung ihrer Dichte bei noch höheren Temperaturen zu erwarten.

J. A. Wanklyn (1) hat den Versuch von Than gegen Deville's Kritik vertheidigt. Bezüglich des neueren Versuchs von Deville (S. 80) findet Wanklyn, dafs derselbe nicht beweist, was er beweisen soll, sofern bei der angegebenen viel zu grofsen Schnelligkeit des Gasstroms die Gase bei ihrem Eintritt in das Glasgefäfs wahrscheinlich nicht auf 350° erhitzt gewesen seien. Dafs die Zersetzung des Salmiakdampfes bei 350° keine vollständige ist und dafs daher auch eine theilweise Bildung desselben aus den Componenten stattfindet, steht, wie Wanklyn noch erörtert, mit den neueren Ansichten nicht im Widerspruch. Nach dem von Deville (2) beobachteten spec. Gew. des Salmiakdampfes (1,01), verglichen mit dem berechneten (0,93), enthielt das Gemenge bei der Temperatur des Versuchs 17,2 Th. Chlorammoniumdampf und 82,8 Th. Salzsäure und Ammoniak in 100 Th. Es ist demnach, wenn Salzsäure und Ammoniak unter denselben Umständen zusammentreffen, die Bildung desselben Gemenges und folglich etwa ein Sechstel der Wärmeentwickelung zu erwarten, welche bei vollständiger Verbindung statthaben müfste. — Es schliefsen sich hier Erörterungen neueren Datums an, welche A. Lieben (3) über denselben Gegenstand mitgetheilt hat. Lieben hält, indem Er beispielsweise das Verhalten des kohlens. Kalks beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen, die Dissociation des Wassers bei 1200°, und insbesondere die Gesetzmäfsigkeiten bei der Bildung zusammengesetzter Aether (4) anführt, die Annahme für die wahrscheinlichste, dafs in den meisten oder

(1) Phil. Mag. [4] XXIX, 112. — (2) Jahresber. f. 1863, 17. — (3) (1865) Bull. soc. chim. [2] III, 90. — Resumé der Arbeiten über abnorme Dampfdichten : J. pharm. [4] I, 369. — (4) Jahresber. f. 1863, 458.

Zersetzungen durch Wärme. Normale und abnorme Dampfdichten.

allen Fällen die Zersetzung einer Verbindung, wenigstens innerhalb gewisser Temperaturen, nur eine theilweise ist, sofern zwischen den Zersetzungsproducten einerseits und der unzersetzten Verbindung andererseits ein Gleichgewichtszustand eintritt, der nur mit der Entfernung der ersteren aufgehoben wird; der nämliche Gleichgewichtszustand mufs für dieselben Substanzen und unter denselben Bedingungen auch dann statthaben, wenn die Verbindung sich aus ihren Componenten bildet. Ob der Salmiak den Dampfzustand unzersetzt annehmen könne oder nicht, und ob im ersteren Falle das Molecül desselben 4 oder 8 Vol. erfülle, betrachtet Lieben als unentschieden, aber darüber, dafs bei 360° ein seiner Gröfse nach unbekannter Theil desselben zersetzt ist, lasse Pebal's Versuch keinen Zweifel. Entspricht die Dichte des völlig unzersetzten Dampfes 8 Vol., so könnte der bei 360° zersetzte Antheil vielleicht nur ein Minimum betragen; in diesem Falle würden sich Salzsäure und Ammoniak bei derselben Temperatur nahezu vollständig und mit bedeutender Wärmeentwicklung verbinden. Entspricht die normale Dichte nur 4 Vol., so würde folgen, dafs in dem beobachteten Dampf nur ein sehr kleiner, auf die Dichte nur wenig Einflufs übender Theil x unzersetzt geblieben ist und dafs demnach bei dem Zusammentreffen von Salsäure und Ammoniak auch nur dieser Theil x unter geringer Wärmeentwicklung gebildet wird. Das Ergebnifs von Than's Versuch spricht zu Gunsten der letzteren Betrachtungsweise.

Marignac (1) erklärt wie Deville die anscheinend paradoxe Thatsache, dafs bei der Verbindung zweier Körper eine Temperatur entsteht, welche höher ist, als die zur theilweisen Zersetzung derselben Verbindung erforderliche, durch die Annahme eines mit der Temperatur wechselnden Gleichgewichtszustandes zwischen der Kraft,

(1) N. Arch. ph. nat. XXII, 10.

welche die Verbindung zu bewerkstelligen und jener, welche sie zu zersetzen strebt. Bei der Vereinigung von zwei Elementen (z. B. Sauerstoff und Wasserstoff) wird genau soviel Wärme frei, als zu ihrer Trennung wieder zugeführt werden mufs. Liefse sich jeder Wärmeverlust vermeiden, so könnte die Verbindung nur theilweise erfolgen und die Temperatur müfste intermediär sein zwischen denen der beginnenden Dissociation und der vollständigen Zerlegung. Zu einer raschen und vollständigen Verbrennung ist daher auch die augenblickliche Ableitung des freigewordenen Wärmeüberschusses erforderlich (1).

Einflufs der Wärme auf Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen.

Auch Schröder van der Kolk (2) hat Seine Ansichten über den Einflufs der Wärme auf Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen dargelegt. Von dem Satze ausgehend, dafs bei der Zersetzung einer Verbindung ebensoviel Wärme gebunden wird, als bei ihrer Bildung freigeworden war, oder ebensoviel entwickelt wird, als bei der Bildung absorbirt wurde; und den von Thomson aufgestellten Begriff der mechanischen Energie (3) adoptirend, unterscheidet Er in Bezug auf Zersetzung und Rückbildung von Verbindungen zwei Fälle. Entweder besitzt die Verbindung eine gröfsere mechanische Energie als ihre Componenten im freien Zustande, in welchem

(1) Marignac knüpft hieran Betrachtungen über die Constitution der Sonne. Nach Seiner Ansicht ist es, wenn der glühende Zustand dieses Gestirns von der chemischen Verbindung der Elemente herrührt, wahrscheinlich, dafs diese ursprünglich in Folge der entwickelten hohen Temperatur nur eine theilweise war und dafs seit jener Epoche im Maafse des Wärmeverlustes durch Ausstrahlung eine allmälige Verbindung erfolgt, welche die Temperatur für eine lange Periode gleichbleibend erhält. — (2) Pogg. Ann. CXXII, 439, 659; Ann. ch. phys. [4] IV, 193; Phil. Mag. [4] XXIX, 269; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXXIX, 92. — (3) Mechanische Energie = Gesammtmenge der Wärme, welche ein Körper nach dem Erwärmen noch enthält und die mithin zur Aenderung seines Aggregatzustandes und zur Erhöhung seiner Temperatur, nicht aber zu äufserer Arbeit gedient hat.

Einfluss der Wärme auf Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen.

Falle bei der Zerlegung Wärme frei wird (Stickoxydul, Wasserstoffsuperoxyd u. a.; auch die Umwandlung allotropischer Modificationen gehört hierher); oder die Verbindung besitzt eine geringere Energie als ihre Componenten und nimmt daher bei der Zerlegung Wärme auf (der allgemeinere Fall). Die Verbindungen der ersten Art bilden sich nach ihrer Zersetzung aus ihren Componenten nicht wieder (nicht umkehrbarer Procefs); bei den Verbindungen der zweiten Art ist eine solche Reconstituirung möglich; sie findet in der That immer statt, wenn die Affinität der Bestandtheile eine genügende ist (umkehrbarer Procefs). Indem v. d. Kolk die mechanische Energie als von der chemischen Verwandtschaft wesentlich verschieden betrachtet, ist Er der Ansicht, dafs die Bildung einer Verbindung eine hinreichende Intensität dieser beiden Kräfte voraussetze, und dafs erhöhte Temperatur nur defshalb die Verbindung meistens begünstige, weil sie nicht blos die mechanische Energie, sondern innerhalb gewisser Grenzen ganz allgemein auch die Affinität erhöhe. — Reine Affinitätswirkungen sind nur dann anzunehmen, wenn, wie bei der Doppelzersetzung von Salzen ohne Fällung, die mechanische Energie vor und nach der chemischen Action dieselbe ist (1). — Mischungen von Wasserstoff und Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor, Kohlenoxyd und Sauerstoff in den erforderlichen Verhältnissen gehen durch einen einzigen Funken in beliebiger Menge und unter Wärmeentwicklung in die entsprechenden Verbindungen über, weil die Energie der Componenten gröfser ist als die der Verbindung; sobald demnach der electrische Funke die bei gewöhnlicher Temperatur ungenügende Affinität einiger heterogener Atome so weit gesteigert hat, dafs ihre Vereinigung stattfindet,

(1) Vgl. hierüber Lehrbuch der physik. und theoret. Chemie von H. Buff, H. Kopp und F. Zamminer, 2. Aufl., Braunschweig 1863, II. Abth., 249.

Einfluß der Wärme auf Bildung und Zersetzung chemischer Verbindungen.

pflanzt die resultirende Wärmeentwicklung den Vorgang durch die ganze Masse fort. Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich dagegen bei der Einwirkung des electrischen Funkens nur langsam, weil sie durch einen fortgesetzten Funkenstrom erst die mangelnde Energie erhalten. Die katalytischen Wirkungen des Platins erklärt v. d. Kolk, da dieses Metall keine Energie zuführen kann, aus einer Steigerung der Affinität durch dasselbe; Platin kann daher wohl die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, nicht aber die von Stickstoff und Sauerstoff (zu Stickoxydul) und ebensowenig die Bildung des Ozons veranlassen. Die Entstehung des Ozons beim Schütteln von Terpentinöl mit Luft führt Derselbe gleichfalls auf eine Mittheilung von Energie (aus der Bewegung stammend) zurück. Die Tendenz zum Zerfallen bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur (Dissociation) ist nach Ihm Nichts Anderes, als der Zustand, in welchem den Elementen entweder die genügende Energie oder die nöthige Affinität zur Verbindung fehlt. — v. d. Kolk hält es nicht für zulässig, die Verbindungswärme als Maafs der Affinität der Elemente oder Componenten zu betrachten, sie giebt nur das der Stabilität des Productes. Wollte man das erstere annehmen, so würde die gegenseitige Affinität der Stoffe, welche sich unter Wärmeabsorption verbinden, eine negative sein. — v. d. Kolk hat diese Sätze durch zahlreiche Beispiele erläutert, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Mischung von Gasen und Dämpfen.

A. Krönig (1) bespricht das Dalton'sche Gesetz über Mischung von Dämpfen und Gasen und erklärt sich gegen jene Auffassung desselben, wonach heterogene Gas-

(1) Pogg. Ann. CXXIII, 299.

Mischung von Gasen und Dämpfen.

atome sich gegenseitig gar nicht abstofsen sollen, indem Er gegen diese Anschauung einen schon von Berthollet und von Thomson (1) gemachten Einwand vorbringt. Nämlich ein Gas müfste, wenn wirklich ein Gas für ein anderes in einem Raume wie gar nicht vorhanden wäre, in den leeren Raum mit derselben Geschwindigkeit ausströmen, wie in den mit einem andern Gase erfüllten. — Krönig berechnet Volum, Dichtigkeit und Druck zweier gegebener Gewichtsmengen verschiedener Gase, die in einem Gefäfs von bekanntem Rauminhalt, nur getrennt durch eine undurchdringliche, bewegliche Wand sich finden, aus der Gleichgewichtsbedingung, dafs der Druck auf beiden Seiten der beweglichen Scheidewand gleich grofs sein mufs. Wird nun diese Wand entfernt, so beginnt die Diffusion der Gase und es stellt sich ein vollkommen gleichförmiges Gemisch der Gase her. Krönig behauptet nun, bei der Diffusion ändere sich weder das Volum der einzelnen Gase, noch ihre Dichtigkeiten, noch die gemeinsame Gröfse des Drucks, den sie ausüben und unter welchem sie stehen (2). Nach Krönig's Meinung verhalten sich Luftarten bei dem Zusammenbringen und Mischen, wie zwei beliebige feste oder tropfbar flüssige Körper, nur dafs bei Gasen und Dämpfen und solchen Flüssigkeiten, die in einander diffundiren, die Vermischung vollständig wird und sich von selbst vollzieht, während bei Flüssigkeiten, die nicht in einander diffundiren und bei festen Körpern eine Vermengung nur durch äufsere Kräfte hervorgebracht werden kann. — Ist ein Raum bereits mit einem gewissen Gewichte Gas erfüllt und es wird nun noch ein zweites Gas in diesen Raum gebracht, so sollen die kleinsten Theilchen des ersteren näher an einander rücken um dem Neueintretenden Platz zu machen, die Dichtigkeit des früher im Raume vorhandenen Gases soll zu-

(1) Gehler's phys. Wörterb. I, 496; vgl. auch Lamont, Phil. Mag. [4] XXIV, 350. — (2) S. die folgende Note.

Mischung von Gasen und Dämpfen.

nehmen und ähnlich soll die Dichtigkeit des zugetretenen Gases gröfser sein, als wenn dasselbe den Raum allein erfülle. Dämpfe verhalten sich, so lange keine Condensation derselben eintritt, gerade so wie Gase. Krönig berechnet z. B. dafs, wenn in einen Raum von 15 Liter, der 0,2 Grm. Wasserdampf von der Temperatur 30° enthält, noch 8,44 Grm. Luft gebracht werden, ohne Aenderung der Temperatur (der Druck der Mischung ist dann $^1/_2$ Atmosphäre) die Dichtigkeit des Wasserdampfes sich von 0,0103 auf 0,282 erhöht habe (1).

Krönig polemisirt gegen den Begriff des Partialdruckes der Bestandtheile eines Gasgemisches und wird hinsichtlich Seiner Bemerkungen darüber und dagegen auf die Abhandlung verwiesen. Er substituirt diesem Begriffe den der Concentration der Gase oder Dämpfe. Concentration einer Luftart heifst bei Ihm die Dichtigkeit, welche die Luftart haben würde, wenn sie den Raum, den sie mit beigemengten heterogenen Luftarten theilt, allein einnähme, gemessen durch ihre ideelle Dichtigkeit bei derselben Temperatur und dem Drucke Eins (2). Der Begriff der Concentration fällt numerisch genau mit dem

(1) Versteht man unter der Dichtigkeit eines Gases oder Dampfes das Verhältnifs des Gewichtes zum Volum, so ändert sich die Dichtigkeit des Gases nicht, wenn in den von ihm erfüllten Raum noch ein anderes Gas gebracht wird, weil das Gewicht und das Volum des ersten ungeändert bleiben. Hingegen ändert sich, gegen Krönig's Meinung, die Dichtigkeit der zwei Gase, die vorher getrennt waren und dann vermischt werden; — jedes ist gleichförmig über die Summe der Räume verbreitet, welche sie vor der Mischung einnahmen; das Gewicht ist dasselbe geblieben, das Volum aber gewachsen, also die Dichtigkeit verringert. *B.* — (2) Wer Krönig's Meinung nicht theilt, kann etwa die Concentration einer Luftart definiren als das Verhältnifs der Gewichtsmenge derselben, die in einem Raume wirklich enthalten ist, zu der Gewichtsmenge, welche bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, in demselben Raume sich fände, wenn sie *allein* denselben erfüllte (für sich allein dieselbe Spannung hätte.) Die Analogie mit der Concentration des Bestandtheils eines Flüssigkeitsgemisches liegt auf der Hand. *B.*

des Partialdruckes zusammen. Der Begriff der Concentration kann auch auf Dämpfe angewendet werden. Jedem Dampf entspricht bei gegebener Temperatur ein gewisses Maximum der Concentration, dessen Werth als Function der Temperatur freilich nur empirisch bestimmt werden kann. Ein Dampf mufs stets condensirt werden, sobald seine Concentration das seiner Temperatur entsprechende Maximum überschreitet (1).

Diffusion von Gasen.

H. Sainte-Claire Deville (2) hat den Druck bestimmt, welchen der in eiserne Röhren diffundirte Wasserstoff (3) erreichen kann. Er benutzte hierzu einen Apparat, der im Wesentlichen mit dem im vorjährigen Berichte S. 24 beschriebenen übereinstimmt; die Platinröhre war durch eine kalt ausgezogene Röhre von Schmiedeeisen von 3 MM. Wandstärke ersetzt; zwei an die Enden derselben angelöthete feine Kupferröhrchen waren mit Hähnen versehen, durch welche die Röhre einerseits abgeschlossen und andererseits beliebig mit einem Manometer oder einer Vorrichtung zum Auffangen des Gases verbunden werden konnte. Der ganze Apparat wurde bei Beginn des Versuchs mit reinem Stickgas gefüllt, sodann erhitzt und die Zuleitung des Gases unterbrochen, sobald die Temperatur gleichförmig geworden war. Wurde nun in den äufseren ringförmigen Zwischenraum ein continuir-

(1) Sei gesättigter Wasserdampf in einem sonst luftleeren Raume, d. h. die Concentration des Dampfes sei im Maximo, die Dichtigkeit (nach gewöhnlicher Ansicht) so grofs als sie bei der bestehenden Temperatur nur sein kann. Wird noch Luft in den Raum gebracht, so wächst nach Krönig's Meinung die Dichtigkeit und es müfste sonach Condensation eintreten, während nach der in der oben S. 88 ausgesprochenen Meinung eine Dichtigkeitsänderung nicht stattfindet, sonach auch kein Grund zur Condensation vorliegt. Die im lufterfüllten Raume enthaltene Quantität Dampf ist aber dieselbe, welche bei der gleichen Temperatur im sonst luftleeren Raume enthalten sein kann. Vgl. Jahresber. f. 1863, 70. *B.* — (2) Compt. rend. LIX, 102; Instit. 1864, 228; J. pharm. [3] XLVI, 96; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. III, 351; Chem. Centr. 1865, 35; Chem. News X, 57; Phil. Mag. [4] XXVIII, 230. — (3) Jahresber. f. 1863, 26.

Diffusion von Gasen.

licher Wasserstoffstrom geleitet, während die eiserne Röhre nur mit dem Manometer in Verbindung blieb, so zeigte sich im Manometer bei gleichbleibender Temperatur schnell eine Zunahme des Drucks, die innerhalb einiger Stunden ein Maximum erreichte und in einem Versuche auf das 2,4 fache des äußeren stieg (1). Bei öfterer Wiederholung des Versuchs nach vorheriger theilweiser Entleerung der eisernen Röhre sank dieser Ueberdruck. Wir führen nachstehend einige von Deville's Versuchsergebnissen an. A bezeichnet den äußeren Druck und den des Wasserstoffs in der Porcellanröhre; B den Druck in der eisernen Röhre; C die Zusammensetzung des Gasgemenges in derselben; D die den Bestandtheilen des Gasgemenges C entsprechenden partiaren Pressungen, deren Summe = B; a, b, c, d die einzelnen Phasen und t⁰ die Temperatur des Versuchs:

I	A	B	C		D	t⁰	II	A	B	C		D	t⁰
	mm	mm	vol.		mm			mm	mm	vol.		mm	
a	747	1440	H	51,8	746	etwa	a	760	1451	H	57,4	833	etwa
			CO	3,1	45	1200				CO	5,2	75	1400
			N	45,1	649					N	37,4	543	
b	747	1048	H	71,6	750		b	760	1212	H	68,9	835	
			CO	1,2	22					CO	2,3	27	
			N	27,2	276					N	28,8	350	
c	747	1004	H	75,8	761		c	760	1090	H	85,1	928	
			N	24,2	243					N	14,9	162	
d	747	908	Nicht bestimmt				d	760	980	H	87,5	857	
										N	12,5	123	

(1) Deville hat hierbei beobachtet, daſs im Augenblick einer plötzlichen und bedeutenden Temperaturerhöhung der Druck im Manometer sinkt und bei sinkender Temperatur wieder annähernd auf den früheren Werth steigt. Er erklärt dies durch die Annahme, daſs das Metall bei jener höheren Temperatur auch für den Stickstoff durchdringbar werde. — Es sind hier noch Beobachtungen von L. Cailletet (Compt. rend. LVIII, 327, 1057; Instit. 1864, 58; Bull. soc. chim. [2] II, 140; Dingl. pol. J. CLXXII, 357; CLXXIII, 281; im Ausz. J. pr. Chem. XCIII, 153; Zeitschr. anal. Chem. III, 353; Chem. Centr. 1864, 654; 1865, 9) anzuführen, welcher gefunden hat, daſs ein zwischen Walzen plattgedrückter, an beiden Enden verschlossener Flintenlauf im Feuer durch den Druck des eindringenden Gases seine ursprüngliche Form wieder annimmt. Das

Die auffallende Thatsache, daſs bei niedrigerer Temperatur (I.) der Wasserstoff in der inneren Röhre denselben Druck übt wie in der äuſseren, bei sehr hoher (II.) dagegen einen gröſseren, will Deville durch weitere Versuche aufklären. Er erörtert noch, daſs die Permeabilität der Metalle nicht wie die des Thons, Graphits und ähnlicher Substanzen auf mechanischer Porosität, sondern auf der Erweiterung der intermolecularen Zwischenräume beruhe. In der Kälte finde deſshalb bei Metallen keine Diffusion statt und es biete dieses Verhalten Aussicht, die Distanz der festen Molecüle bei hoher Temperatur zu bestimmen.

Gasabsorption.

Daſs Wasser aus Mischungen mehrerer Gase nicht in allen Fällen diejenigen Volume der einzelnen Gemengtheile absorbirt, welche dem Partialdruck derselben entsprechen, hatte Roscoe (1) für Mischungen von Chlor mit Wasserstoff und von Chlor mit Kohlensäure nachgewiesen. Um die Kenntniſs dieses Gegenstandes zu erweitern hat W. M. Watts (2) das Verhalten einiger Gemenge eines sehr leicht löslichen Gases mit einem weniger löslichen untersucht. Er fand, daſs Wasser aus Gemengen von Ammoniak mit Luft und von schwefliger Säure mit Kohlensäure, im Einklang mit dem Dalton'schen Gesetz gemischter Gase, dieselben Mengen von Ammoniak und schwefliger Säure absorbirt, welche unter entsprechendem directem Druck gelöst werden. — Die Thatsache, daſs Ammoniak und schweflige Säure dem Henry'schen Gesetz nicht folgen (3), fand Watts hierbei bestätigt. Er

eingedrungene Gas besteht aus reinem Wasserstoff. Bei groſser Wandstärke des Eisens (24^{mm} im Ganzen) findet diese Wirkung nicht mehr statt. In der Kälte, wie auch bei einer Temperatur von 210° ist eine selbst nur 0,029^{mm} dicke Eisenwandung für Wasserstoff undurchdringlich. — (1) Jahresber. f. 1855, 284. — (2) Chem. Soc. J. [2] II, 88; Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 227. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 117; f. 1861, 53, 55.

hat aus Seinen eigenen und aus den Versuchen von Roscoe und Dittmar und von Sims Tabellen für die Absorptionscoëfficienten des Ammoniaks bei 0° und 20° unter verschiedenem Druck und für die der schwefligen Säure bei 20° berechnet, welche sehr nahe mit den von Sims (1) gegebenen übereinstimmen, wefshalb wir auf dieselben nur hinweisen.

Ch. Sainte-Claire Deville (2) hat Bemerkungen über die Absorption der Gase durch geschmolzene Gesteine und die Bedeutung dieses Verhaltens für geologische Processe mitgetheilt.

Lösungen. G. J. Mulder hat „Beiträge zur Geschichte des chemisch gebundenen Wassers" geliefert. Der erste Theil Seiner hierauf bezüglichen Schrift (3) enthält neue Löslichkeitsbestimmungen einer grofsen Zahl von Salzen, nebst einer kritischen Besprechung der bis jetzt für diese Bestimmungen in Anwendung gebrachten Methoden und der von anderen Forschern erhaltenen Resultate; im zweiten ist der Einflufs untersucht, welchen die gleichzeitige Anwesenheit zweier Salze auf die Löslichkeit der einzelnen übt und hieran anknüpfend die Löslichkeit einiger Doppelsalze angegeben. Im dritten Theil legt Mulder allgemeinere Betrachtungen über die mit der Lösung verbundenen chemischen und physikalischen Vorgänge dar; Er erörtert ferner die Krystallisation und Fällung, die verschiedenen Functionen des in Salzen enthaltenen Wassers,

(1) Jahresber. f. 1861, 54. — (2) Compt. rend. LVIII, 329; Instit. 1864, 58; J. pr. Chem. XCIII, 154; Chem. Centr. 1864, 655. — (3) Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikondig gebonden water. Rotterdam, 1864; in Scheik. Onderz. III. deel, derde stuk.

das Verhalten desselben bei der Lösung, die Erhöhung des Siedepunktes des Wassers durch Salzgehalt und die Spannung des aus Salzlösungen entwickelten Dampfes; schliefslich bespricht Er die auf die Wechselwirkung zweier Salze in Lösung bezügliche und nach Seiner Ansicht unzulässige Berthollet'sche Regel. — Bei dem Umfang der 352 S. fassenden Schrift müssen wir uns auf diese Inhaltsanzeige beschränken.

Lösungen.

Alluard (1) hat einige exacte Löslichkeitsbestimmungen mitgetheilt, bei deren Ausführung Er Bäder von constanter Temperatur (nach dem von Ihm angegebenen Princip) (2) benutzte. Die Lösungen wurden dargestellt durch Sättigen der Flüssigkeit mit der festen Substanz bei einer höheren Temperatur, nachheriges mehrstündiges Erhitzen in einem Bade von der Temperatur, für welche die Löslichkeit bestimmt werden sollte, wiederholtes Abgiefsen der Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen mittelst einer heberartigen Vorrichtung und abermaliges Erhitzen. Der zur Bestimmung dienende Antheil wurde auf dieselbe Weise (ohne zu filtriren) entnommen. — Die folgenden Zahlen sind das Mittel von mindestens zwei Bestimmungen; sie geben die Menge der Salze, welche bei der Temperatur t^0 von 100 Th. Wasser gelöst werden und beziehen sich auf einen Druck von 718^{mm}. Die Siedepunkte der gesättigten Lösungen für denselben Druck sind in der letzten Zeile unter S.p. gegeben.

(1) Compt. rend. LIX, 500; Instit. 1864, 324; Bull. soc. chim. [2] III, 55; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 292. — (2) Jahresber. f. 1863, 62.

t°	KO, CrO3	KO, 2CrO3	NH4O,SO3	NH4Cl	Zweifach-oxals. Kali $C_4KHO_8 + 2aq.$	Saures weins. Kali $C_8H_5KO_{12}$	Krystallis. Oxalsäure $C_4H_2O_8 + 4aq.$	Trockene [1]) Oxalsäure $C_4H_2O_8$
0	58,90	4,6	71,00	28,40	2,2	0,32	5,2	3,6
10	60,92	7,4	73,65	32,84	3,1	0,40	8,0	5,3
20	62,94	12,4	76,30	37,28	5,2	0,57	13,9	10,2
30	64,96	18,4	78,95	41,72	7,5	0,90	23,0	15,9
40	66,98	25,9	81,60	46,16	10,5	1,31	35,0	22,8
50	69,00	35,0	84,25	50,60	14,8	1,81	51,2	32,1
60	71,02	45,0	86,90	55,04	20,5	2,40	75,0	44,5
70	73,04	56,7	89,55	59,48	27,1	3,20	117,7	63,5
80	75,06	68,6	92,20	63,92	34,7	4,50	204,7	97,8
90	77,08	81,1	94,85	68,36	42,9	5,70	345,0	120,0
100	79,10	94,1	97,50	72,80	51,5	6,90	[2])	[2])
110	—	—	—	77,24	—	—	—	—
S.p.	104°,2	103°,4	107,5	115°,8	102°,9	99°,6		

[1]) Aus den Zahlen für krystallisirte Säure berechnet. — [2]) Schmilzt im Krystallwasser.

Allnard hebt hervor, dafs die Löslichkeit des neutralen chroms. Kali's und des schwefels. Ammoniaks wie die des isomorphen schwefels. Kali's proportional der Temperatur steigt.

Gefrieren von Salzlösungen. Kältemischungen.

Fr. Rüdorff (1) hat Kältemischungen aus Schnee und Salzen untersucht. Er behauptet, die durch eine Mischung von Schnee mit einem Salze erzielte Temperaturerniedrigung könne nie unter den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung dieses Salzes herabgehen, und es müsse durch die Mischung auch genau diese Gefriertemperatur erhalten werden. Es ist erforderlich, dafs die Salze fein gepulvert und mit möglichst lockerem, feinkörnigem Schnee so innig und rasch als möglich vermischt werden. Der Gefrierpunkt einer gesättigten Lösung wird mit Sicherheit nur dann beobachtet, wenn in der Lösung ein Körnchen festes Salz und ein Stückchen Eis vorhanden sind, wodurch die Uebersättigung sowohl als die Ueberkältung vermieden wird.

(1) Pogg. Ann. CXXII, 337; Chem. Centr. 1864, 1111; in kurzem Ausz. Ann. ch. phys. [4] III, 496.

Aus vielen gut übereinstimmenden Versuchen fand Rüdorff:

Gefrieren von Salzlösungen. Kältemischungen.

	Mit 100 Schnee wurden gemengt	Temp. der Mischung	Gefrierpunkt der gesättigten Lösung
Schwefels. Kali	10	— 1°,9	— 1°,9
Kohlens. Natron (kryst.) .	20	— 2,0	— 2,0
Salpeters. Kali	13	— 2,85	— 2,85
Chlorkalium	30	— 10,9	— 10,85
Chlorammonium	25	— 15,4	— 15,4
Salpeters. Ammoniak . .	45	— 16,75	— 16,75
Salpeters. Natron	50	— 17,75	— 17,75
Chlornatrium	33	— 21,3	— 21,3
Phosphors. Natron			— 0,45
Schwefels. Natron			— 1,15
Schwefels. Kupferoxyd			— 2,0
Chlorbaryum			— 8,7
Neutrales chroms. Kali			— 12,5

Die durch eine Kältemischung erzielte Temperaturerniedrigung wird als wesentlich von der Verflüssigung des Schnee's herrührend angesehen, das zugesetzte Salz wirke nur in so fern, als es dem Wasser die Möglichkeit gewähre, sich bis zu niedrigerer Temperatur abkühlen zu lassen, als diefs reines Wasser zuläfst ohne zu erstarren; das Salz bewirke nur eine Schmelzung des Schnee's bei niedrigerer, aber constanter Temperatur.

Bringt man eine gesättigte Salzlösung in eine Kältemischung (z. B. Schnee mit Salzsäure, welche Mischung bis auf — 35° herabgeht) und läfst unter beständigem Umrühren zu einem Brei gefrieren, so kann man in einer verhältnifsmäfsig kleinen Menge einer solchen gesättigten Salzlösung stundenlang eine völlig constante Temperatur erhalten, wenn man den Brei abwechselnd in die Kältemischung setzt und wieder heraushebt.

Zur Erzielung des Maximums der Temperaturerniedrigung ist es nicht erforderlich, Salz und Schnee gerade im Sättigungsverhältnifs zu mischen. Ueberschufs an Salz wird weniger nachtheilig sein als Ueberschufs an Schnee. Am vortheilhaftesten ist es freilich, die Gewichtsverhältnisse genau so zu wählen, dafs bei der entstehenden Temperatur

Gefrieren von Salzlösungen, Kältemischungen.

die Lösung gerade gesättigt ist. In diesem Falle ist die Kältemischung am längsten wirksam. Die Temperatur der zu mischenden Stoffe ist gleichgültig, nie kann eine tiefere Temperatur im Gemische entstehen, als die Gefriertemperatur der gesättigten Lösung; nur in so fern wird ein Vortheil erreicht, dafs man wirklich trockenen Schnee erhält, welcher sich leicht und rasch mit dem ebenfalls trockenen Salz mischen läfst.

Bezeichnet P die Anzahl Gramme Salz, welche bei der Temperatur t in 100 Grm. Wasser löslich sind, a den Löslichkeitscoëfficienten, d. h. die Menge Salz, welche bei der Zu- und Abnahme der Temperatur um 1^0 mehr oder weniger löslich wird, b die Erniedrigung des Gefrierpunkts, welche die Auflösung von 1 Grm. Salz in 100 Grm. Wasser bewirkt, t' die Anzahl der Grade unter der Temperatur t, bei welcher P Grm. Salz löslich sind, T den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung und somit die Temperatur, welche bei richtigem Verfahren durch Mischen des Salzes mit Schnee erhalten werden kann, so ist

$$T = t - t'$$

und $$t' = \frac{t - bP}{1 - ab}$$

Nach den Angaben von Poggiale (1) berechnet Rüdorff für

Salpeters. Natron	T = —17°,6,	während Er beobachtete	T = —17°,75
Chlornatrium	—21,6	„ „ „	—21,3
Chlorkalium	—11,6	„ „ „	—10,85

Rüdorff schlägt vor, auf einer Abscissenaxe die Temperaturen aufzutragen und zu jeder Abscisse zwei Ordinaten zu construiren, eine, welche das Maximum des Salzgehaltes bei der durch die Abscisse bestimmten Temperatur darstellt, das sich in 100 Th. Wasser lösen kann ohne Ausscheidung von Salz, und die zweite, welche das Maximum der Salzmenge angiebt, die man in 100 Th. Wasser

(1) Berzelius'. Jahresber. XXIV, 149.

lösen mufs, damit sich bei der fraglichen Temperatur kein Eis ausscheide. Beide Ordinaten werden gleich für eine bestimmte Abscisse, welche die Gefriertemperatur der gesättigten Lösung anzeigt.

Wärmevorgänge bei der Auflösung von Salzen.

J. Hanamann (1) hat die Temperaturerniedrigungen untersucht, welche krystallisirte leichtlösliche Salze oder Gemenge derselben bei ihrer Lösung in Wasser bewirken. Um den Einflufs der Luft und der Gefäfse möglichst auszuschliefsen und vergleichbare Zahlenwerthe zu erhalten, mischte Er die feingepulverten Salze und das Wasser (zu gleichen Gewichtstheilen, so dafs Salz im Ueberschufs blieb) in einem hohen cylindrischen Glasgefäfs von geringem Durchmesser, welches in einen sehr geräumigen, beim Beginn eines jeden Versuchs mit Wasser von 16° gefüllten Behälter eingesenkt war; das Gesammtgewicht der Mischung wurde vom einfachen bis zum achtfachen (62,5 Grm. bis 500 Grm.) gesteigert, das Minimum der Temperatur trat in allen Fällen spätestens nach einer Minute ein. Untersucht wurden die Chlorverbindungen, die schwefels. und salpeters. Salze des Kaliums, Natriums und Ammoniums mit folgenden Resultaten.

I. Bei den einzelnen Salzen tritt das Maximum der Temperaturerniedrigung um so schneller ein, je leichtlöslicher dieselben sind. Die Ammoniumsalze erzeugen die gröfste, die Natriumsalze die geringste Kälte, die Kaliumsalze stehen in der Mitte. Bei den Ammoniumsalzen nimmt mit der Quantität der Mischung die Temperaturerniedrigung etwas zu (sie betrug z. B. für 31 Grm. Salmiak und 31 Grm. Wasser 12°, für 250 Grm. Salmiak und 250 Grm. Wasser 14°), bei den Natriumsalzen scheint ein umgekehrtes Verhältnifs statt zu finden (insbesondere bei Chlornatrium : 31 Grm. des Salzes und

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 8; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 591; Dingl. pol. J. CLXXIII, 314.

Wärmevorgänge bei der Auflösung von Salzen.

31 Grm. Wasser gaben eine Temperaturerniedrigung von 8⁰, 125 Grm. Salz und 125 Grm. Wasser eine solche von 4⁰, und die doppelte Menge eine solche von 3⁰), bei den Kaliumsalzen war ein Einflufs der Quantität nicht zu bemerken. Die beobachteten mittleren Temperaturerniedrigungen betrugen für

NH_4O, NO_5	25⁰	KO, NO_5	10⁰	$NaO, SO_3 + 10\,HO$	7⁰,5
NH_4Cl	14⁰	NaO, NO_5	9⁰,5	KO, SO_3	4⁰,5
KCl	12⁰	NH_4O, SO_3	8⁰	$NaCl$	4⁰.

II. Bei Anwendung von zwei Salzen (1 Gewichtsth. jedes Salzes und 2 Gewichtsth. Wasser) wurde mit der Quantität der Mischung auch die Temperaturerniedrigung vermehrt. Es ergaben z. B. 15,5 Grm. Chlorammonium, 15,5 Grm. salpeters. Ammoniak und 31 Grm. Wasser eine Erniedrigung von 17⁰, die vierfache Menge eine Erniedrigung von 22⁰, und die achtfache eine solche von 24⁰; eine ähnliche bedeutende Steigerung der Kälte wurde auch für salpeters. Kali mit salpeters. Ammoniak und für Glaubersalz mit salpeters. Ammoniak beobachtet, bei den übrigen Mischungen war sie geringer. Nach den mittleren erzeugten Temperaturerniedrigungen ordnen sich die Mischungen wie folgt :

Mischung		Mischung	
$NaO, SO_3 + 10\,HO$ NH_4O, NO_5	26⁰	$NaO, SO_3 + 10\,HO$ NH_4Cl	19⁰
NH_4Cl NH_4O, NO_5	22⁰	NaO, NO_5 NH_4Cl	17⁰
KO, NO_5 NH_4O, NO_5	22⁰	KCl NaO, NO_5	11⁰
KCl NH_4O, NO_5	20⁰	$NaO, SO_3 + 10\,HO$ NaO, NO_5	10⁰
KO, NO_5 NH_4Cl	20⁰	KO, NO_5 $NaCl$	10⁰

III. Auch bei Gemengen von drei Salzen nahm die Temperaturerniedrigung mit der Quantität der Mischung zu. Sie betrug für Glaubersalz, salpeters. Ammoniak und salpeters. Kali (A); für Chlorammonium, Glaubersalz und salpeters. Kali (B); für salpeters. Kali, salpeters. Natron und salpeters. Ammoniak (C) :

Gewicht der Mischung (1 Th. jedes Salzes und 3 Th. Wasser)	A.	B.	C.
62,5 Grm.	17°	17°	16°
125	20°	19°	18°
250	22°	22°	20°
875	24°	28°	24°
500	26°	23°	27°

Wärmevorgänge beim Verdünnen von Salzlösungen.

J. Regnauld (1) hat verschiedene gesättigte Salzlösungen mit ihrem gleichen Volum Wasser von derselben Temperatur gemischt und beobachtet, ob eine Temperaturerniedrigung (in der Tabelle durch — bezeichnet) oder eine Temperaturerhöhung (+ in der Tabelle) stattfand; ferner hat er die Dichtigkeiten der Lösungen vor und nach der Verdünnung mit Wasser gemessen.

Bei 15° gesättigte Lösung von	Temperaturveränderung bei Zusatz von gleichem Volum Wasser	Dichtigkeit der gesättigten Lösung bei 15°	Dichtigkeit der verdünnten Lösung bei 15°	Berechnete Dichtigkeit	Unterschied
Salpeters. Natron	—	1,1656	1,0847	1,0824	+ 0,0023
Salpeters. Kali	—	1,1276	1,0652	1,0634	+ 0,0018
Unterschwefligs. Natron . .	—	1,2602	1,1377	1,1297	+ 0,0080
Phosphors. Natron	0	1,0413	1,0209	1,0203	+ 0,0006
Schwefels. Natron	—	1,1012	1,0519	1,0502	+ 0,0017
Chlorcalcium, sehr concentr.	+	1,2201	1,1145	1,0977	+ 0,0168
Essigs. Natron	+	1,1267	1,0651	1,0629	+ 0,0022
Schwefels. Zinkoxyd . . .	+	1,3708	1,1919	1,1850	+ 0,0069
Essigs. Zinkoxyd	+	1,1197	1,0617	1,0595	+ 0,0022

Da also in allen Fällen eine Volumverminderung beim Mischen eintritt, aber je nach dem Salze Abkühlung oder Erwärmung, so schliefst Regnauld, dafs die thermischen Effecte unabhängig seien von den Aenderungen in der Dichte. Die Temperaturänderung ist die Differenz zwischen der Abkühlung in Folge der Verdünnung und der Erwärmung in Folge der Wirkung der Affinitäten. Es ist dem Verfasser wahrscheinlich, dafs die Wärmeabsorption bei dem Mischen einer Verminderung der

(1) Instit. 1864, 158.

Zähigkeit (Viscosität) der Flüssigkeit zuzuschreiben sei, wofür Er später Beweise beibringen zu können hofft.

Optisch-chemische Untersuchungen.

Stokes (1) besprach, unter Anführung von Beispielen, die Vortheile, welche die Beobachtung der optischen Eigenschaften (Fluorescenz und Absorptionsspectrum) für die Unterscheidung und Characteristik insbesondere der organischen Substanzen bietet.

Fluorescenz.

Nach F. J. Pisko (2) zeigt die Lösung von Platincäsiumsulfür in Schwefelkohlenstoff starke Fluorescenz mit grünem Licht.

C. B. Greifs (3) fand in allen Pflanzen und Pflanzentheilen fluorescirende Substanzen; auch bei verschiedenen nicht in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen (Amylalkohol, Aceton, Kreosot u. a.) hat Derselbe eine schwache Fluorescenz constatirt.

Brechungsvermögen.

Van der Willigen (4) bestimmte die Brechungsindices des Wassers für einige Fraunhofer'sche Linien bei verschiedenen Temperaturen.

Für die Brechungsindices des salpeters. Wismuthoxydes hatte Baden Powell (5) früher Werthe gefunden, welche mit jenen für reines Wasser fast übereinstimmen. L. Ditscheiner (6) ist durch dieses auffallende Ergebnifs veranlafst worden, die Bestimmung zu wiederholen. Eine Lösung, welche 28,47 pC. des krystallisirten Salzes BiO_3, $3NO_5 + 9HO$ enthielt und bei 10^0 das spec. Gew. 1,5565 hatte, ergab bei verschiedenen Temperaturen t (zwischen

(1) Phil. Mag. [4] XXVII, 388; Chem. Soc. J. [2] II, 304; Chem. News IX, 212, 220, 283, 297; J. pharm. [4] I, 292. — (2) Pogg. Ann. CXXIII, 167. — (3) Pogg. Ann. CXXIII, 171. — (4) Pogg. Ann. CXXII, 191; Ann. ch. phys. [4] III, 498; Chem. News IX, 158. — (5) Pogg. Ann. LXIX, 110. — (6) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 326; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 846; Instit. 1864, 256.

Brechungsvermögen.

20°,5 und 27°,3) die Brechungsindices μ für die Natriumlinie (D) und die rothe Lithiumlinie (Li) der Formel $\mu_D = 1,44625 - 0,00027\,t$ und $\mu_{Li} = 1,44206 - 0,00027\,t$ entsprechend.

A. Müttrich (1) machte Mittheilung über die Brechungsindices des Wassers und des Rüböls bei verschiedenen Temperaturen.

Ch. Montigny (2) beschrieb ein neues Verfahren zur Bestimmung der Brechungsindices von Flüssigkeiten; Ketteler (3) machte vorläufige Mittheilung über eine Methode, nach welcher Er die lichtzerstreuende Kraft der Gase und die Abhängigkeit derselben von Zusammensetzung und Dichte bestimmt hat.

Beziehungen zwischen Brechungsvermögen und Zusammensetzung.

J. H. Gladstone und T. P. Dale (4) haben weitere Belege für die Richtigkeit Ihrer Ansicht über den Zusammenhang zwischen dem spec. Brechungsvermögen, der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur mitgetheilt. Bei einer wässerigen Lösung von Salzsäure, Ammoniak, Salpetersäure, Alkohol, Zucker und Chlornatrium fanden Sie das beobachtete spec. Brechungsvermögen mit dem berechneten sehr nahe übereinstimmend.

Landolt (5) hat weitere umfassende Untersuchungen über den Einfluſs der chemischen Zusammensetzung auf die Fortpflanzung des Lichtes in flüssigen (Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden) Substanzen veröffentlicht. Er bestimmte in der früher angegebenen Weise (6) die Indices einer groſsen Zahl von Verbindungen für die drei Linien α, β, γ im Spectrum des Wasserstoffs, von

(1) Pogg. Ann. CXXI, 193. — (2) Aus Bullet. de l'acad. royale de Belgique [2] XVIII in Pogg. Ann. CXXIII, 581. — (3) Berl. Acad. Ber. 1864, 630; Pogg. Ann. CXXIV, 390. — (4) Rep. 33 Br. Assoc., Notices and Abstracts 12. — (5) Pogg. Ann. CXXII, 545; CXXIII, 595. — (6) Jahresber. f. 1862, 28.

Beziehungen zwischen Brechungsvermögen und Zusammensetzung.

welchen sich α nach wiederholter genauer Untersuchung mit der Fraunhofer'schen Linie C zusammenfallend ergeben hat; ihre Wellenlänge λ_α ist folglich = 6,564 Hunderttausendtel des Centimeters. Die folgende Zusammenstellung der Resultate Landolt's, in welcher auch die früher gegebenen Werthe für die fetten Säuren nochmals angeführt sind, enthält: den Siedepunkt S und die Dichte d der Substanzen, letztere für 20° und auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit bezogen; die Brechungsindices μ_α, μ_β, μ_γ bei 20°, und in den darunter stehenden Zahlen die mittleren Werthe, um welche die Indices sich für eine Erhöhung der Temperatur um 1° verkleinern oder im umgekehrten Fall vergröfsern; das auf die rothe Wasserstofflinie bezogene spec. Brechungsvermögen $\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$ und das Refractionsäquivalent (1) $P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d}\right)$. Bezüglich der Darstellung und Reinigung der untersuchten Substanzen, sowie der analytischen Controle ihrer Reinheit müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

(1) Landolt adoptirt jetzt für das specifische Brechungsvermögen bei schwächer brechenden Mitteln den auch von Gladstone und Dale (Jahresber. f. 1863, 98) angewandten Ausdruck $\frac{n-1}{d}$, welcher den Ergebnissen Seiner Beobachtungen bei Temperaturen zwischen 6° und 28° am genauesten entspricht. Das Product aus dem Atomgewicht P und dem spec. Brechungsvermögen: $P\left(\frac{n-1}{d}\right)$ bezeichnet Landolt als moleculares Brechungsvermögen oder als Refractionsäquivalent.

	S	d	μ_α	μ_β	μ_γ	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d}\right)$
Ameisensäure CH_2O_2	100°	1,2211	1,36927 0,000395	1,37648 0,00040	1,38041 0,000433	0,3024	13,91
Essigsäure $C_2H_4O_2$	118°	1,0514	1,36985 0,000418	1,37648 0,000408	1,38017 0,00043	0,3518	21,11
Propionsäure $C_3H_6O_2$	140°	0,9963	1,38460 0,000399	1,39129 0,000402	1,39513 0,000402	0,3860	28,57
Buttersäure $C_4H_8O_2$	162°	0,9610	1,39554 0,000412	1,40246 0,000419	1,40649 0,000429	0,4116	36,22
Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$	174°	0,9313	1,40220 0,000406	1,40931 0,000420	1,41349 0,000423	0,4319	44,05
Capronsäure $C_6H_{12}O_2$	199°	0,9252	1,41164 0,000396	1,41900 0,000409	1,42323 0,000413	0,4449	51,61
Oenanthylsäure $C_7H_{14}O_2$	219°	0,9175	1,41923 0,000391	1,42668 0,000411	1,43106 0,000410	0,4569	59,40
Methylalkohol CH_4O	66°	0,7964	1,32789 0,00038	1,33320 0,00040	1,33621 0,00040	0,4117	13,17
Aethylalkohol C_2H_6O	78°,7	0,8011	1,36054 0,00040	1,36665 0,00041	1,36997 0,00041	0,4501	20,70
Propylalkohol C_3H_8O	88°-92°	0,8042	1,37938 —	1,38581 —	1,38932 —	0,4717	28,30
Butylalkohol $C_4H_{10}O$	106°-108°	0,8074	1,39395 0,00039	1,40069 0,00041	1,40447 0,00041	0,4879	36,11
Amylalkohol $C_5H_{12}O$	131°,8	0,8135	1,40573 0,00039	1,41278 0,00040	1,41689 0,00042	0,4987	43,89
Essigs. Methyl $C_3H_6O_2$	56°-57°	0,9053	1,35915 0,00052	1,36539 0,00052	1,36898 0,00053	0,3967	29,36
Ameisens. Aethyl $C_3H_6O_2$	54°-54°,5	0,9078	1,35800 0,00053	1,36420 0,00055	1,36782 0,00057	0,3944	29,18
Essigs. Aethyl $C_4H_8O_2$	76°,9-77°,4	0,9021	1,37068 0,00050	1,37709 0,00052	1,38067 0,00054	0,4109	36,16
Butters. Methyl $C_5H_{10}O_2$	—	0,8976	1,38693 0,00049	1,39359 0,00051	1,39742 0,00052	0,4311	43,97
Valerians. Methyl $C_6H_{12}O_2$	116°,6-117°,6	0,8809	1,39272 0,00046	1,39969 0,00047	1,40370 0,00048	0,4458	51,71
Butters. Aethyl $C_6H_{12}O_2$	114°,1	0,8906	1,39404 0,00048	1,40073 0,00049	1,40460 0,00050	0,4424	51,32
Ameisens. Amyl $C_6H_{12}O_2$	118°	0,8816	1,39592 0,00048	1,40269 0,00050	1,40689 0,00051	0,4491	52,09
Valerians. Aethyl $C_7H_{14}O_2$	133°,6-134°,6	0,8674	1,39500 0,00047	1,40187 0,00048	1,40588 0,00049	0,4554	59,20
Essigs. Amyl $C_7H_{14}O_2$	133°-134°	0,8574	1,40168 0,00043	1,40876 0,00043	1,41271 0,00044	0,4685	60,90
Valerians. Amyl $C_{10}H_{20}O_2$	—	0,8581	1,40978 —	1,41712 —	1,42124 —	0,4775	82,14

	S	d	μ_α	μ_β	μ_γ	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d}\right)$
Aldehyd C_2H_4O	20°,8	0,7810	1,32975 0,000580	1,33588 0,000612	1,33987 0,000618	0,4222	18,58
Valeral $C_5H_{10}O$	92°,9 - 93°,4	0,7995	1,38614 0,00047	1,39336 0,00050	1,39729 0,00052	0,4830	41,54
Aceton C_3H_6O	56°,5	0,7931	1,35715 0,00052	1,36392 0,00054	1,36780 0,00055	0,4503	26,12
Aethyläther $C_4H_{10}O$	34°,8	0,7166	1,35112 0,00058	1,35720 0,00059	1,36071 0,00059	0,4900	36,26
Essigs. Anhydrid $C_4H_6O_3$	139°,5	1,0836	1,38832 0,00046	1,39525 0,00047	1,39927 0,00049	0,3584	36,56
Aethylenalkohol $C_2H_6O_2$	—	1,1092	1,42530 0,00028	1,43251 0,00032	1,43662 0,00037	0,3834	23,77
2f.-essigs.Aethylen $C_6H_{10}O_4$	—	1,1583 —	1,41932 —	1,42681 —	1,43120	0,3620	52,85
Glycerin $C_3H_8O_3$	—	1,2615	1,47063 0,00020	1,47845 0,00022	1,48281 0,00024	0,3731	34,32
Milchsäure $C_3H_6O_3$	—	1,2427	1,43915 0,00037	1,44686 0,00038	1,45135 0,00038	0,3534	31,81
Phenylsäure C_6H_6O	183° - 190°	1,0722	1,54447 0,00042	1,56357 0,00044	1,57555 0,00047	0,5078	47,73
Bittermandelöl C_7H_6O	176°,6-177°	1,0474	1,53914 0,00050	1,56235 0,00051	1,57749 0,00054	0,5147	54,56
Salicylige Säure $C_7H_6O_2$	196°	1,1693	1,56467 0,00049	1,59600 0,00052	1,62008 0,00054	0,4829	58,91
Methylsalicylsäure $C_8H_8O_3$	221°,1 - 221°,4	1,1824	1,53019 0,00044	1,55212 0,00046	1,56718 0,00051	0,4484	68,16
Benzoës. Methyl $C_8H_8O_2$	198°,4-199°	1,0882	1,51158 0,00045	1,52890 0,00049	1,53989 0,00050	0,4701	63,94
Benzoës. Aethyl $C_9H_{10}O_2$	211°,8	1,0491	1,50104 0,00046	1,51715 0,00051	1,52749 0,00055	0,4776	71,64

Beziehungen zwischen Brechungsvermögen und Zusammensetzung.

Es ergeben sich aus diesen Beobachtungsdaten bezüglich der Abhängigkeit der Brechungsverhältnisse von der Zusammensetzung folgende Gesetzmäſsigkeiten: 1) Metamere Substanzen haben im Allgemeinen sehr annähernd dasselbe spec. Brechungsvermögen und folglich auch dasselbe Refractionsäquivalent; die Gruppirung der Atome kann demnach bei denselben, wenn überhaupt, nur geringen Einfluſs üben. Landolt hat die Thatsache, daſs gleiche procentische Zusammensetzung wenigstens sehr annähernd gleiches spec. Brechungsvermögen bedingt, auch an Mischungen theils homologer, theils

verschiedenartiger Verbindungen nachgewiesen, wie folgende Beispiele zeigen.

Beziehungen zwischen Brechungsvermögen und Zusammensetzung.

	d	μ_α	μ_β	μ_γ	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d}\right)$
1 Aeq. Essigsäure	1,0514	1,3699	1,3765	1,3802		
1 Aeq. Buttersäure	0,9610	1,3955	1,4025	1,4065		
Mischung	0,9930	1,3851	1,3918	1,3956	0,3878	28,69
Propionsäure	0,9968	1,3846	1,3913	1,3951	0,3860	28,57
3 Aeq. Methylalkohol	0,7964	1,3279	1,3332	1,3362		
1 Aeq. Amylalkohol	0,8135	1,4057	1,4128	1,4169		
Mischung	0,8038	1,3640	1,3700	1,3735	0,4528	20,83
Aethylalkohol	0,8011	1,3605	1,3667	1,3700	0,4501	20,70
1 Aeq. Methylalkohol	0,7964	1,3279	1,3332	1,3362		
1 Aeq. Essigsäure	1,0514	1,3699	1,3765	1,3802		
Mischung	0,9606	1,3594	1,3656	1,3692	0,3741	34,42
Glycerin	1,2615	1,4706	1,4785	1,4828	0,3731	34,32

2) Bei polymeren Substanzen nehmen Brechungsindices und Dichte für die Verbindung mit der doppelten Formel zu, während das spec. Brechungsvermögen sich etwas vermindert; die Refractionsäquivalente derselben stehen daher nicht genau in multiplem Verhältnifs. 3) In den homologen Reihen nehmen die Brechungsindices bei den höheren Gliedern zu (1) (in einzelnen Fällen findet das Umgekehrte statt : benzoës. Aethyl, $C_9H_{10}O_2$, hat einen kleineren Brechungsindex als benzoës. Methyl, $C_8H_8O_2$); auch das spec. Brechungsvermögen vergröfsert sich mit dem Aufsteigen in der Reihe; die Unterschiede für 1 CH_2 werden jedoch um so kleiner, je gröfser der Kohlenstoffgehalt ist. Das Refractionsäquivalent steigt in allen Fällen für den Mehrgehalt an CH_2 um eine ziemlich gleiche Gröfse, im Mittel 7,60. 4) Wählt man statt CH_2 irgend eine andere Zusammensetzungsdifferenz, so ergeben sich gleichfalls bestimmte Unterschiede im Refractionsäquivalent, die aber nur für Verbindungen von denselben chemischen Beziehun-

(1) Landolt führt noch einige Bestimmungen an, welche beweisen, dafs die Brechungsindices der fetten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ bei correspondirenden Temperaturen weniger von einander verschieden sind, als bei einer und derselben.

Beziehungen zwischen Brechungsvermögen und Zusammensetzung.

gen (wie diese durch die typischen Formeln ausgedrückt werden) dieselben bleiben; im andern Falle zeigen sich merkliche Abweichungen. 5) Bei dem Vergleich von Verbindungen, welche nur im Kohlenstoffgehalt von einander verschieden sind, zeigen sich Dichte und meistens auch die Brechungsindices für je 1 hinzutretendes Atom Ɵ vermindert; das spec. Brechungsvermögen erscheint zuweilen vermehrt, zuweilen vermindert, das Refractionsäquivalent nimmt dagegen bei jeder Gruppe um einen sehr nahe übereinstimmenden Werth zu. 6) Mit dem Hinzutritt von H_2 erhöhen sich Dichte, Brechungsindex, spec. Brechungsvermögen und Refractionsäquivalent. 7) Mit dem Hinzutritt von Θ wird das spec. Brechungsvermögen vermindert, Dichte, Brechungsindices und Refractionsäquivalent aber vergröſsert. Das letztere wird demnach überall durch ein Mehr von Ɵ oder H_2 oder Θ erhöht, aber je nachdem Verbindungen aus denselben oder aus verschiedenen Typen verglichen werden, um etwas abweichende Werthe, welche für Ɵ von 4,75 bis 5,43, für H von 1,06 bis 1,33, für Θ von 2,45 bis 3,24 schwanken. Die mittleren Refractionsäquivalente der in Verbindungen enthaltenen Elemente berechnet Landolt aus den bei den homologen fetten Alkoholen und Säuren beobachteten Unterschieden für Ɵ = 5,00, H = 1,30, Θ = 3,00 (1). Er zeigt, wie sich aus diesen Zahlen das Refractionsäquivalent R einer kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindung nach der Formel (2) $R = mr + m'r' + m''r''$ ableiten

(1) Die Refractionsäquivalente der freien Elemente leitet Landolt aus den Beobachtungen von Schrauf, Dulong und Regnault für Ɵ = 4,85; H = 1,54; Θ = 3,04 ab. — (2) Landolt hat sich durch besondere Versuche von der Brauchbarkeit der Formel $\frac{N-1}{D} P = \frac{n-1}{d} p + \frac{n'-1}{d'} p' \ldots$ zur Berechnung des specifischen Brechungsvermögens von Mischungen überzeugt. N bezeichnet in derselben den Brechungsindex, D die Dichte und P das Gewicht der Mischung; n n', d d', p p' die entsprechenden Werthe der Gemengtheile. Aus dieser Formel ist die obige abgeleitet.

läßt, in welcher m m′ m″ die Zahl der elementaren Atome und r r′ r″ ihre Refractionsäquivalente bezeichnen. Der Brechungsindex n ergiebt sich, wenn die Dichte D und das Atomgewicht P bekannt sind, aus der Formel $n = 1 + \frac{R}{P} D$.

Rotationsvermögen flüssiger und dampfförmiger Substanzen.

Untersuchungen, welche D. Gernez (1) über den Einfluß der Temperatur auf das Rotationsvermögen flüchtiger Substanzen ausgeführt hat und worüber uns nur eine kurze Notiz vorliegt, ergaben Folgendes. Das Rotationsvermögen ist keine Constante, sondern ändert sich regelmäßig mit der Temperatur; es läßt sich durch die allgemeine Formel $a + bt + ct^2$, in welcher der Werth c sehr klein und zuweilen Null ist, ausdrücken. Für eine und dieselbe Temperatur sind die Drehungen der verschiedenen Lichtstrahlen den Quadraten der Wellenlänge nicht genau umgekehrt proportional und die Abweichung erreicht bei verschiedenen Substanzen verschiedene Werthe. Das Verhältniß, welches zwischen den Drehungen *eines* Strahls bei verschiedenen Temperaturen besteht, ist bei derselben Substanz auch für alle anderen Strahlen gültig. Die letztere Regelmäßigkeit zeigte sich auch bei den Dämpfen von Campher und einigen ätherischen Oelen, die Gernez (in einer 4 Meter langen Röhre) untersuchte und deren Rotationsvermögen Er genau oder nahezu demjenigen gleich fand, welches die feste oder flüssige Substanz bei derselben Temperatur haben würde; auch ist die Richtung der Drehung dieselbe. Das Gesetz der Dispersion der Polarisationsebenen ist demnach von dem Aggregatzustand und der Temperatur unabhängig. Gernez folgert hieraus, daß die Form der flüssigen Molecüle beim Uebergang in den Dampfzustand nicht geändert wird.

(1) Compt. rend. LVIII, 1108; aus Annales de l'école normale de Paris, t. I, 1, in Bull. soc. chim. [2] II, 28; Phil. Mag. [4] XXVIII, 248.

Spectral-analyse.

C. Werner (1) machte Mittheilung über die spectralanalytische Untersuchung farbiger Lösungen.

R. Bunsen (2) ist es durch folgenden Versuch gelungen, die dunkeln Streifen im Absorptionsspectrum der Didymoxydsalze in helle Spectrallinien zu verwandeln. Bringt man eine blasenfreie didymoxydhaltige Phosphorsalzperle, die durchsichtig violett gefärbt ist, zwischen einer Lichtquelle (einem glühenden haarfeinen Platindraht) und einer kleinen Sammellinse von kurzer Brennweite vor den Spalt des Spectroscops, so erscheinen die stärkeren der für das Didym characteristischen Absorptionsstreifen deutlich. Erhitzt man die Didymperle, so wird, so lange die Glühhitze nicht erreicht ist, der (neben der Fraunhofer'schen Linie D liegende) Hauptstreifen aDi allmälig dunkler und breiter, beim beginnenden Glühen nimmt er wieder ab und verschwindet bei gesteigerter Temperatur vollständig. Entfernt man die Lichtquelle alsdann, so zeigt sich genau an der Stelle dieses dunklen Streifens eine glänzende Linie auf dunklem Grund. Andeutungen desselben Verhaltens finden auch bei den übrigen schwächeren Absorptionsstreifen statt. — Dieselbe Umkehrbarkeit constatirte Bunsen auch für einen der characteristischen Streifen, welche Bahr im Absorptionsspectrum der Erbin- und Terbinerde beobachtet hat und worüber Mittheilungen noch nicht vorliegen.

G. Hinrichs (3) findet, dafs die Spectrallinien der Elemente (welche Er dunkle, „*dark lines*" nennt) regelmäfsig über das ganze Spectrum verbreitet sein müssen, und zwar in Gruppen, die sich in gleichen, für jedes Element verschiedenen Abständen befinden. Er erwartet, dafs die zur Nachweisung dieser Gesetzmäfsigkeit nothwendigen noch fehlenden Linien mit vollkommeneren Hülfs-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 576. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 255; N. Arch. phys. nat. XXI, 384; Phil. Mag. [4] XXVIII, 246. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 31.

Spectralanalyse.

mitteln aufgefunden werden und spricht die Ansicht aus, daſs eine genaue Kenntniſs aller Linien und ihrer Distanzen auch zur Kenntniſs der drei Dimensionen der Atome führen wird.

L. Grandeau (1) erkannte in dem Spectrum des *Blitzes* die Streifen des Wasserstoffs und Stickstoffs und die gelbe Natriumlinie.

A. Morren (2) hat das Spectrum der nichtleuchtenden Kohlenstoffflamme genauer untersucht und die hellen Streifen (3) in eine gröſsere Zahl von Linien aufgelöst. Ausführlichere Mittheilungen (4) desselben Forschers über Flammenspectren sind im nächsten Jahresbericht zu besprechen.

E. Mulder (5) hat die [ersten (6)] Spectren des Phosphors, Schwefels und Selens beschrieben. Die des Schwefels und Selens fand Er aus zahllosen hellen Linien bestehend, von welchen im Schwefelspectrum drei violette besonders characteristisch sind. Das Spectrum der Flamme des phosphorhaltenden Wasserstoffs besteht aus einem continuirlichen, der leuchtenden Hülle angehörenden und dem unterbrochenen, welches von Christofle und Beilstein (7) beschrieben worden ist und von dem grünen Kern der Flamme herrührt. Alle Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors in der Luft hindern, bringen auch den grünen Kern der Flamme und das unterbrochene Spectrum zum Verschwinden.

H. C. Dibbits' (8) im vorjährigen Berichte angeführte Abhandlung liegt jetzt, soweit sie sich auf Flammenspectren bezieht, ausführlich vor. Wir beschränken uns

(1) Chem. News IX, 66. — (2) Chem. News IX, 185. — (3) Jahresber. f. 1862, 33; f. 1863, 118. — (4) Ann. ch. phys. [4] IV, 305. — (5) J. pr. Chem. XCI, 111; Bull. soc. chim. [2] I, 458; J. pharm. [3] XLV, 550. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1863, 109. — (7) Jahresber. f. 1863, 111. Christofle und Beilstein haben eine Abbildung dieses Spectrum's gegeben in Ann. ch. phys. [4] III, 280. — (8) Pogg. Ann. CXXII, 497.

Spectralanalyse.

darauf, folgende allgemeinere Ergebnisse aus derselben anzuführen. Dibbits fand, dafs nur diejenigen Flammen das von Swan und Attfield beobachtete Kohlenstoffspectrum zeigen, in welchen freie Kohlenstoffmolecüle vorkommen (nach Seiner Ansicht findet dies bei der Verbrennung des Cyans und der Kohlenwasserstoffe, nicht aber bei der des Kohlenoxyds und des Schwefelkohlenstoffs statt). Die Lichtausstrahlung der Flammen ist nach Dibbits nur eine Folge der hohen Temperatur der Verbrennungsproducte (das blaue Licht der Kohlenoxydflamme rührt z. B. von stark erhitzter Kohlensäure, das blasse der Wasserstoffflamme von glühendem Wasserdampf her) und die bis zum Selbstleuchten erhitzten Gase können wie feste Körper continuirliche Spectra geben. Solche continuirliche Spectren beobachtete Dibbits bei der Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff und in Chlorgas und bei der Verbrennung des Kohlenoxydes und des Schwefelkohlenstoffs in Sauerstoff und in Stickoxydul. Auch bei der Verbrennung des Schwefels und der Schwefelverbindungen in Luft, Sauerstoff, Stickoxydul und Stickoxyd erhielt Dibbits, von anderen Forschern abweichend, immer ein continuirliches Spectrum ohne Linien.

J. Plücker und S. W. Hittorf (1) haben die hauptsächlichsten Resultate Ihrer Untersuchung über die Spectren glühender Gase und Dämpfe in einer Notiz dargelegt, welcher wir zur Ergänzung der im vorjährigen Bericht S. 109 gegebenen Andeutung noch Folgendes entnehmen. Setzt man Stickstoff in einer Geifsler'schen Röhre dem Funkenstrom eines kräftigen Ruhmkorff'schen Inductionsapparates aus, so zeigt sich das Spectrum mit Ausnahme des mittleren Theils von breiten leuchtenden Bändern durchzogen, welche, im brechbareren Theil

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 153; Phil. Mag. [4] XXVIII, 64; N. Arch. ph. nat. XXI, 71; im Ausz. Ann. ch. phys. [4] III, 505; Instit. 1865, 69.

Spectral-analyse.

deutlicher als im entgegengesetzten, ein gestreiftes Ansehen haben. Bei genügender Vergröfserung erscheinen diese Bänder aus hellen Linien und weniger hellen, durch schwarze Linien in gleiche Abstände getheilten Zwischenräumen zusammengesetzt. Die Bänder des brechbareren und des weniger brechbaren Theils sind von sehr verschiedenem Ansehen und gehören in der That zwei verschiedenen Spectren an, die sich gesondert erhalten lassen. Ersetzt man die capillare (Geifsler'sche) Stickstoffröhre durch eine etwas weitere, so erglüht bei directer Entladung des Inductionsapparates der Stickstoff mit goldgelbem Licht, dessen Spectrum nur die Bänder des weniger brechbaren Theils enthält; schaltet man dagegen eine kleine Leidener Flasche in den Strom ein, so leuchtet der Stickstoff mit blauem Licht und zeigt nun die Bänder des brechbareren Theils. Die capillare Stickstoffröhre giebt beim Durchgange des durch Einschaltung einer grofsen Leidener Flasche verstärkten Funkenstroms das aus glänzenden Linien bestehende Spectrum zweiter Ordnung, für welche ein Zusammenhang mit den Bändern der beiden Spectren erster Ordnung nicht stattfindet; in den höchsten Temperaturen werden diese Linien glänzender und breiter und neigen zur Bildung eines continuirlichen Spectrums hin. — Wasserstoff, Schwefel und Selen geben ein Spectrum der ersten und eines der zweiten Ordnung; Phosphor und Sauerstoff nur je eines der ersten Ordnung. — Für das Spectrum verschiedener Kohlenstoffverbindungen (ölbildendes Gas und Cyan wurden mit Sauerstoff oder mit Luft verbrannt; Kohlenoxyd, Kohlensäure, Grubengas, ölbildendes Gas und Methyl wurden durch den Inductionsfunkenstrom zum Glühen erhitzt) ergaben sich grofse Verschiedenheiten; in dem Spectrum des Cyans zeigten sich alle bei den übrigen beobachteten, nebst besonderen wahrscheinlich dem Cyan angehörenden Linien vereinigt. Chlor, Brom und Jod gaben im Funkenstrom ein Spectrum zweiter Ord-

Spectralanalyse.

nung, Joddampf in der Knallgasflamme ein solches erster Ordnung, welches sich jedoch nicht als die Umkehrung des Absorptionsspectrums erwies (1). Die bekannten Spectren, welche die Verbindungen des Baryums, Strontiums und Calciums in der Flamme einer Bunsen'schen Lampe geben, bestehen aus Bändern der ersten und Linien der zweiten Ordnung; die in gleicher Weise erzeugten Spectren der Alkalimetalle und des Thalliums enthalten nur Linien der zweiten Ordnung.

Ueber die Verschiedenheiten, welche die nach Plücker's Verfahren (2) erhaltenen Spectren der Gase mit wechselnder Intensität des Stroms zeigen, hat auch J. Chautard (3) Mittheilung gemacht.

A. Mitscherlich (4) hat weitere umfassende Beobachtungen über die Spectren der einfachen Körper und ihrer Verbindungen mitgetheilt. Indem wir bezüglich Seiner specielleren Ergebnisse auf die durch Abbildungen verdeutlichte Abhandlung verweisen, beschränken wir uns auf die Anführung der allgemeineren Resultate. — Mitscherlich bestätigt den schon früher von Ihm ausgesprochenen Satz, dafs jede Verbindung erster Ordnung, welche unzersetzt bis zu einer für die Lichtentwickelung hinreichenden Temperatur erhitzt werden kann, ein eigenthümliches, von anderen Umständen unabhängiges Spectrum zeigt. Er bespricht die Hülfsmittel, welche Er zur Erzeugung hoher Temperaturen oder als Medien für die zu erhitzende Substanz angewandt hat. Diese sind aufser den bekannten : die Chlorknallgasflamme (der Wasserstoff wurde in die innere, das Chlor in die äufsere Röhre eines Knallgasbrenners geleitet; um eine etwas höhere Tem-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1863, 109. — (2) Jahresber. f. 1858, 22. — (3) Compt. rend. LIX, 383; Instit. 1864, 275; Phil. Mag. [4] XXVIII, 408. — (4) Pogg. Ann. CXXI, 459; Phil. Mag. [4] XXVIII, 169; in kurzem Ausz. : Bull. soc. chim. [2] II, 431; N. Arch. ph. nat. XXII, 151.

Spectralanalyse.

peratur zu erreichen ist der Wasserstoff im Ueberschufs zu nehmen), oder die Flamme von mit Brom- oder Joddampf beladenem und in Sauerstoff verbrennendem Wasserstoff. Brennbare Gase wurden im Knallgasbrenner mit Luft oder Sauerstoff verbrannt, nicht brennbare mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd gemengt in die Flamme geleitet; feste und flüssige Substanzen wurden auch in einem Strom von Wasserstoff verdampft und der Gasstrom in Luft oder Sauerstoff entzündet. Zu höheren Temperaturen wurde der Funkenstrom eines Stöhrer'schen Inductionsapparates benutzt; feste Substanzen wurden als Electroden an die Pole befestigt, etwas niedrigere Temperaturen wurden erhalten, wenn der Funkenstrom durch flüssige Electroden (Lösungen der Substanzen) überging. Für alle von Ihm untersuchten Substanzen giebt Mitscherlich an, mittelst welcher dieser Methoden die einzelnen Spectren rein erhalten werden können. — Die zur Zersetzung der Verbindungen und zur Erzeugung der Spectren der Elemente erforderliche Temperatur ist für die einzelnen Stoffe eine sehr verschiedene. Bei der gröfseren Zahl der Metalle, z. B. bei Kalium-, Natrium-, Lithium-, Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Quecksilber- und Silberverbindungen liegt sie so niedrig, dafs diese immer nur das Metallspectrum geben. Einige Metallsalze, z. B. die des Kupfers, werden nur in der höchsten erreichbaren Temperatur (wenn die festen Salze selbst als Electroden dienen) so vollständig zerlegt, dafs ein reines Metallspectrum erscheint; bei anderen ist die Zersetzung in der Flamme einer Bunsen'schen Lampe eine theilweise, so dafs die erhaltenen Spectren aus dem des Metalls und dem des Oxydes zusammengesetzt sind, wie die bekannten Spectren des Baryts, Strontians und Kalks (1). — Die

(1) Zur Erzeugung der Oxydspectren der alkalischen Erden bringt Mitscherlich jetzt eine Mischung des salpeters. Salzes mit salpeters. Ammoniak in der früher (Jahresber. f. 1862, 27) beschriebenen Weise

Spectral-analyse.

Spectren der Metalle bestehen aus einzelnen hellen Linien, die der Verbindungen der Metalloïde mit Metallen (mit Ausnahme der Haloïdverbindungen des Baryums, Strontiums und Calciums) aus breiten Lichtbändern mit schmalen dunkeln Streifen (1). Da auch das Jod bei hoher Temperatur (wenn der Funkenstrom durch Electroden von Jod übergeht) ein aus hellen Linien bestehendes Spectrum giebt, in der Wasserstoffflamme dagegen ein davon verschiedenes, welches mit dem der Oxyde Analogie hat, so ist hierdurch eine weitere Vermuthung für die zusammengesetzte Natur dieses Körpers gegeben (2). Chlor und Brom geben in der Wasserstoffflamme kein Spectrum. — Bei dem Vergleich der reinen Spectren der Haloïdverbindungen (3) der alkalischen Erdmetalle hat Mitscherlich einige Regelmäfsigkeiten beobachtet, welche Er in folgendem Satz formulirt : Die Distanzen der correspondirenden Linien sind bei den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Baryums dem Atomgewicht direct, bei den Haloïdverbindungen des Strontiums und Calciums (4) den Atomgewichten umgekehrt proportional. Wenn z. B. die Distanz der Hauptlinien des Chlorbaryumspectrums 3°,9 der Scala beträgt, so ergiebt sich die der entsprechenden Linien im Jodbaryumspectrum aus der Proportion BaCl :

in die Flamme; auch die Jodverbindungen geben dieselben in der Leuchtgas- oder Wasserstoffflamme, in beiden Fällen sind jedoch auch Linien des Metallspectrums sichtbar. — (1) Mitscherlich's Metallspectren sind demnach identisch mit jenen, welche Plücker und Hittorf als Spectren zweiter Ordnung bezeichnen, und die Spectren der Verbindungen sind Spectren erster Ordnung. — (2) Dieselbe Folgerung deutet Mitscherlich auch für Brom, Selen, Tellur, Phosphor, Schwefel und Stickstoff an. — (3) Die reinen Spectren der Chlorverbindungen des Baryums, Strontiums und Calciums erhält man mit den Chlormetallen in der Chlorknallgasflamme; die der Bromverbindungen in der Flamme des mit Bromdampf beladenen Wasserstoffs; von den Jodverbindungen liefert nur das Jodbaryum mit joddampfhaltigem Wasserstoff ein eigenthümliches Spectrum. — (4) Die Spectren des Jodstrontiums und Jodcalciums wurden nicht beobachtet.

Spectralanalyse.

BaJ = 104 : 195,5 = 3,9 : x = 7°,3. Die Fluorverbindungen zeigen diese Regelmäfsigkeit nicht.

W. Huggins (1) hat die electrischen Metallspectren untersucht, über Seine Ergebnisse bis jetzt aber nur kurze und vorläufige Mittheilung gemacht.

Das eigenthümliche Licht phosphorescirender Thiere giebt, wie Pasteur (2) an einem in Mexico einheimischen Käfer der Gattung *Pyrophorus (Cucuyos* genannt) und nach Pasteur's Mittheilung Gernez und Gervais an Lampyris- und an Lumbricusarten beobachtet haben, ein continuirliches Spectrum ohne Linien.

Einen Spectralapparat mit 11 Schwefelkohlenstoffprismen beschrieb J. P. Gassiot (3).

F. Gottschalk (4) hat die Abweichungen in den Angaben verschiedener Spectroscope besprochen. Als einfachstes Mittel, Uebereinstimmung oder Proportionalität derselben zu erreichen, empfiehlt Er eine geringe Ver-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 43; Phil. Mag. [4] XXVII, 541; Pogg. Ann. CXXIV, 275. — (2) Compt. rend. LIX, 509; Instit. 1864, 300; J. pr. Chem. XCIII, 381. — Es sind hier noch folgende Ergebnisse spectralanalytischer Untersuchungen namhaft zu machen. Janssen bestätigte und vervollständigte (Instit. 1864, 380, 402) Seine früheren Beobachtungen über tellurische Linien im Sonnenspectrum (vgl. Jahresber. f. 1863, 108); Secchi ebenso (Compt. rend. LIX, 182; Phil. Mag. [4] XXVIII, 486) die Seinigen bezüglich der eigenthümlichen atmosphärischen Linien der Planeten (vgl. Jahresber. f. 1863, 108). — W. Huggins und W. A. Miller (Lond. R. Soc. Proc. XIII, 242; Phil. Mag. [4] XXVIII, 152; Chem. News IX, 281; Instit. 1865, 46) beobachteten in den Spectren einer gröfseren Zahl von Fixsternen zahlreiche dunkle Linien und für einige dieser Linien Coïncidenz mit denen irdischer Elemente. Atmosphärische Linien konnten Sie in den Spectren der Planeten und des Mondes nicht wahrnehmen. — Die Spectra einiger nicht auflösbarer Nebelflecken fand W. Huggins (Phil. Mag. [4] XXIX, 319; Chem. News X, 185, 254; Instit. 1865, 120) aus hellen Linien auf dunkelem Grunde bestehend, woraus Er auf den gas- oder dampfförmigen Zustand dieser Himmelskörper und die Abwesenheit eines glühenden Kerns schliefst. — (3) Phil. Mag. [4] XXVIII, 69; Chem. News IX, 183; Zeitschr. anal. Chem. III, 186. — (4) Pogg. Ann. CXXI, 64.

änderung in der Stellung des Prisma's. Letzteres mufs hierzu in einer Weise befestigt sein, die eine Drehung von 10⁰ bis 20⁰ um seine Axe erlaubt. — Auch Steinheil (1) hat über diesen Gegenstand Mittheilung gemacht und die Anfertigung einer Tabelle zur Reduction auf die Bunsen'sche Scala beschrieben.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

Th. Woods (2) hat mit Bezug auf Roscoe's Mittheilung (3) über die Intensität der chemischen Strahlen von verschiedenen Theilen der Sonne an das von Ihm beschriebene Verfahren erinnert, welches darin besteht, die Zeit zu bestimmen, welche zur Erzeugung mehr oder weniger vollständiger photographischer Sonnenbilder erforderlich ist.

Untersuchungen von H. E. Roscoe (4) über die chemische Wirkung des Tageslichtes zu verschiedenen Jahreszeiten und an verschiedenen Orten liegen bis jetzt nur in kurzem Auszug vor.

Electrolytisches Gesetz.

J. L. Soret (5) hat durch Versuche die Gültigkeit des electrolytischen Gesetzes auch für den Fall festgestellt, dafs der Strom gleichzeitig eine äufsere Arbeit verrichtet. Die chemische Wirkung (gemessen durch Wägung des aus einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd gefällten Kupfers) bleibt der (alsdann verminderten) Intensität des Stromes immer proportional.

Wärmevorgänge bei electrolytischen Zersetzungen.

Bis jetzt nur in kurzem Auszuge vorliegende Untersuchungen von F. M. Raoult (6) über die Wärmeab-

(1) Pogg. Ann. CXXII, 167. — (2) Phil. Mag. [4] XXVIII, 166. — (3) Jahresber. f. 1863, 101. — (4) Phil. Mag. [4] XXIX, 283. — (5) N. Arch. ph. nat. XX, 324; im Ausz. Compt. rend. LIX, 485; Instit. 1864, 316; Phil. Mag. [4] XXVIII, 568; kurze Notiz in Ann. ch. phys. [4] III, 504. — (6) Compt. rend. LIX, 521; Phil. Mag. [4] XXVIII, 551.

sorption bei electrochemischen Zersetzungen haben ergeben, daſs die Summe der in einem Voltameter erzeugten verschiedenen Wärmeeffecte der Wärme gleich ist, welche die in demselben stattfindende chemische Zersetzung absorbirt.

Wärmevorgänge bei electrolytischen Zersetzungen.

Unorganische Chemie.

Sauerstoff.

Zur Darstellung von Sauerstoff empfiehlt Robbins (1), ein gepulvertes Gemenge von 3 Aeq. Baryumsuperoxyd und 1 Aeq. zweifach-chroms. Kali mit verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen. Der Sauerstoff entwickelt sich bei gewöhnlicher Temperatur und so leicht wie Kohlensäure.

Um durch einen Vorlesungsversuch die Abscheidung des Sauerstoffs aus Oxyden durch Chlor zu demonstriren, bringt J. Schiel (2) Silbersuperoxyd in einem zugeschmolzenen Probirröhrchen in eine mit eingeschliffenem Stöpsel versehene trockene Flasche von mittlerer Gröfse, füllt dieselbe mit trockenem Chlor und zertrümmert das Röhrchen durch Schütteln des verschlossenen Gefäfses. In wenigen Secunden ist die gelbe Chloratmosphäre durch reinen Sauerstoff ersetzt, wenn die Mengen des Silbersuperoxydes und des Chlors ihren Aequivalenten entsprechen. Bei Anwendung von Silberoxyd findet die Zersetzung langsamer statt. — Das Superoxyd stellt Schiel durch Ueberleiten von ozonisirtem Sauerstoff über (in einem Porcellanschiffchen enthaltenes) Silberoxyd dar.

(1) Pharm. J. Trans. [2] V, 486; Pogg. Ann. CXXII, 256; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 660; Chem. Centr. 1865, 63; Bull. soc. chim. [2] II, 486; J. pharm. [3] XLVI, 151; Sill. Am. J. [2] XXXIX, 95. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 322; Chem. Centr. 1865, 144; Bull. soc. chim. [2] III, 286; Phil. Mag. [4] XXIX, 376.

Verbrennung.

L. Dufour (1) hat bei neueren Versuchen über den Einflufs des atmosphärischen Drucks auf die Verbrennung Seine früheren Resultate (2) bestätigt gefunden. Auffallender Weise ergab sich jedoch ein schwächerer Einflufs des Drucks auf die Verbrennung der Zündschnur (mit feuchter Pulvermasse überzogene und vor dem Trocknen mit Hanf umwickelte Fäden), als auf Zündruthen. Für letztere wächst die Dauer der Verbrennung um 0,0011 der ganzen Verbrennungszeit für 1 MM. Abnahme des atmosphärischen Drucks; bei der Zündschnur betrug für dieselbe Druckverminderung die Zunahme der Verbrennungsdauer nur 0,00028 des ganzen Werthes.

Nach A. Krönig (3) beruht die Wirkung des Metallgewebes in der Davy'schen Sicherheitslampe nicht sowohl auf der Wärmeleitung in demselben, als vielmehr auf der Wärmeausstrahlung. Die Beobachtungen von Magnus (vgl. S. 19) über das Ausstrahlungsvermögen glühender Gase und fester Körper unterstützen, wie Krönig hervorhebt, diese Ansicht und erklären zugleich die von Graham (4) bemerkte Thatsache, dafs das Drahtgewebe viel undurchdringlicher für die Flamme ist, wenn es zuvor in eine Alkalilösung getaucht wurde.

E. Frankland (5) beobachtete, dafs beim Einpumpen von Sauerstoff in eine schmiedeiserne Flasche mittelst des Natterer'schen Apparats eine heftige Explosion, begleitet von einem Regen glänzender Funken, eintrat. Es hatte sich das vor dem Ventil befindliche Oel in Berührung mit dem auf etwa $^1/_{25}$ seines Volums comprimirten Sauerstoff zuerst entzündet und der Verbrennungsprocefs sich dann

(1) Aus Bulletin de la société vaudoise des sciences naturelles No. 51 in N. Arch. ph. nat. XX, 338. — (2) Jahresber. f. 1862, 86. — (3) Pogg. Ann. CXXII, 178; Chem. Centr. 1864, 1056; Phil. Mag. [4] XXVIII, 227. — (4) Pogg. Ann. XXXVII, 467. — (5) Chem. Soc. J. [2] II, 52; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 359; J. pr. Chem. XCIII, 101; Chem. Centr. 1864, 654; Bull. soc. chim. [2] II, 192.

unter Explosion auch auf das Metall im Innern der Flasche erstreckt. Diese Beobachtung mahnt zur Vorsicht bei der Condensation von Sauerstoff- oder Stickstoffoxydulgas. Frankland empfiehlt für solche Fälle als Schmiermittel statt des entzündlichen Oels eine concentrirte Lösung von weicher Seife in destillirtem Wasser.

Langsame Oxydation.

Boussingault (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs bei der Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor auch die vorhandenen brennbaren Gase theilweise oxydirt werden. Aus einer Mischung von atmosphärischer Luft und Kohlenoxyd verschwanden z. B., als 11,67 CC. Sauerstoff absorbirt wurden, 0,86 CC. Kohlenoxyd, und bei der Absorption von 119,36 CC. Sauerstoff 3,69 CC. Kohlenoxyd. (In dem Eudiometer befand sich eine Wasserschicht, die Ablesung des Gasvolums geschah demnach über Wasser; bei dem zuletzt genannten Versuch wurde der ursprünglichen Mischung nach und nach Sauerstoff zugesetzt.) Eine noch beträchtlichere Oxydation des Kohlenoxydes ergab sich, wenn statt der atmosphärischen Luft ein Gemenge von 1 Vol. Sauerstoff und 3-4 Vol. Kohlensäure, oder wenn nur reiner Sauerstoff mit sehr überschüssigem Kohlenoxyd angewandt wurde (auch hier fand der Zusatz des Sauerstoffs nach und nach statt; die Kohlensäure wurde zuletzt durch Kalilauge absorbirt und das Gasvolum demnach über Kalilauge abgelesen). Bei der Absorption von

47	CC.	Sauerstoff	verschwanden	3,27	CC. Kohlenoxyd
54	„	„	„	5,07	„ „
280	„	„	„	10,04	„ „

Die langsame Oxydation des Wasserstoffs war unter denselben Umständen eine viel geringere. Aus einer Mischung von 250 CC. Kohlensäure und 4,04 Wasserstoff, welcher allmälig 284 CC. Sauerstoff zugesetzt wurden, waren nach

(1) Compt. rend. LVIII, 777; Bull. soc. chim. [2] I, 452; J. pr. Chem. XCIV, 386; Zeitschr. anal. Chem. III, 349; Chem. Centr. 1864, 686.

der vollständigen Absorption des Sauerstoffs 0,44 CC. Wasserstoff verschwunden. Ob diese Erscheinungen auf der Bildung von Ozon oder auf anderen Ursachen beruhen, läfst Boussingault unentschieden.

Langsame Oxydation.

Schönbein (1) hat Versuche mitgetheilt, welche Seine Ansicht, dafs bei langsamen, unter Mitwirkung des Wassers stattfindenden Oxydationen der gewöhnliche Sauerstoff sich in Ozon und Antozon zu gleichen Mengen spaltet, bestätigen, allerdings nur für einen Fall und unter besonderen Bedingungen. Schüttelt man Bleiamalgam mit verdünnter Schwefelsäure und Sauerstoff oder Luft, so bildet sich neben schwefels. Blei auch Wasserstoffsuperoxyd. Bei Anwendung von 200 Grm. Bleiamalgam (auf 200 Th. Pb 1 Th. Hg), das in einer 10 Liter fassenden Flasche wiederholt 10 Secunden mit je 100 Grm. schwefelsäurehaltigem Wasser (1 Th. SO_3, HO auf 500 Th. Wasser) und reinem Sauerstoff geschüttelt wurde, ergab sich für die Gewichtsmengen Sauerstoff, welche sich mit Blei zu Bleioxyd und mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbunden hatten, ein Verhältnifs von 100 : 95 bis 100 : 98 (der Gehalt der Flüssigkeit an Wasserstoffsuperoxyd wurde nach weiterem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure durch Titriren mit übermangans. Kali, die Menge des schwefels. Blei's durch Titriren der freien Schwefelsäure bestimmt). Da das Wasserstoffsuperoxyd durch Bleiamalgam zerlegt wird, und zwar um so leichter, je reicher dieses an Blei und je weniger freie Säure vorhanden ist, so verringert sich die Menge des nachweisbaren Wasserstoffsuperoxydes sowohl bei Anwendung bleireicheren Amalgams, als bei längerem Schütteln (nach 100 Secunden langem Schütteln wurde statt des obigen das Verhältnifs 100 : 54 gefunden); es verschwindet vollständig, wenn keine freie Schwefelsäure mehr vorhanden ist. — Werden dem Gemische Substanzen,

(1) J. pr. Chem. XCIII, 24; Bull. soc. chim. [2] III, 179; Chem. News XI, 25.

welche das Wasserstoffsuperoxyd schnell zerlegen (Kohlenpulver, Platin), in genügender Menge zugesetzt, so ist dasselbe gleichfalls nicht mehr nachzuweisen. — Das Ergebniſs dieses Versuchs verallgemeinernd schlieſst Schönbein, daſs gewöhnlicher Sauerstoff kein Oxydationsvermögen habe, und daſs die chemische Polarisation, d. h. die Spaltung desselben in zwei entgegengesetzt thätige Hälften, jeder Oxydation nothwendig vorhergehe. Daſs in sehr vielen Fällen das Wasserstoffsuperoxyd nicht nachgewiesen werden kann, beruhe auf der Anwesenheit von Substanzen, welche (wie die Blutkügelchen im Blut) dasselbe sogleich wieder zerlegen.

Ozon. R. Clausius (1) hat Seine Ansicht (2) über den activen Sauerstoff in Folge der neueren, auf das Volum des Ozons bezüglichen Untersuchungen dahin modificirt, daſs Er Ozon und Antozon als aus einzelnen Atomen bestehend betrachtet, die sich im Augenblick ihres Freiwerdens mit unzersetzten Moleculen gewöhnlichen Sauerstoffs lose verbinden.

Nach H. Saintpierre (3) wird Ozonpapier im Luftstrom eines Gebläses schwach gefärbt, auch wenn die äuſsere Luft ozonfrei ist; Salpetersäure tritt dabei nicht auf. Da bei bloſser Bewegung der Luft kein Ozon entsteht, so leitet Saintpierre die Bildung desselben unter den genannten Umständen von der Compression ab.

Nach Th. Woods (4) geben gleiche Volume von gewöhnlicher und ozonisirter Luft bei der Einwirkung auf gleiche Volume Stickoxyd (über Wasser) genau dieselbe Temperaturerhöhung; auch zwischen gewöhnlichem und

(1) Pogg. Ann. CXXI, 250, 380; N. Arch. ph. nat. XIX, 206; Phil. Mag. [4] XXVII, 261; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 695; Ann. ch. phys. [4] I, 499; Chem. News X, 73. — (2) Jahresber. f. 1858, 61. — (3) Compt. rend. LVIII, 420; Bull. soc. chim. [2] II, 81; Dingl. pol. J. CLXXII, 221; Chem. Centr. 1864, 697. — (4) Phil. Mag. [4] XXVIII, 106.

Ozon.

ozonisirtem Sauerstoff zeige sich bei diesem Versuch keine Verschiedenheit. (Wieviel Ozon die Luft und der Sauerstoff enthielten und welche Volume zur Anwendung kamen ist nicht angegeben; die beobachtete Temperaturerhöhung betrug 5° C.) Woods folgert hieraus, dafs wenn die Gruppirung der Atome im ozonisirten Sauerstoff wirklich von der im gewöhnlichen verschieden sei, doch keine Kraft verbraucht werde um dieselbe aufzuheben.

E. Saint-Edme (1) hat gefunden, dafs glasige Phosphorsäure sowohl als Kalihydrat, wenn sie mit wenig Wasser befeuchtet der Electrolyse unterworfen werden, ozonhaltigen Sauerstoff liefern, während aus wässeriger Phosphorsäure und Kalilauge nur gewöhnlicher Sauerstoff erhalten wird. Wasserfreie Chromsäure sowie eine sehr verdünnte wässerige Chromsäurelösung geben ebenfalls nur gewöhnlichen Sauerstoff. Saint-Edme schliefst aus diesen und einigen ähnlichen Beobachtungen mit Schwefelsäure, dafs der Sauerstoff bei der electrolytischen Zerlegung nur dann activ auftrete, wenn eine doppelte Verwandtschaft, die der Elemente des Wassers und die des Wassers zu einer Base oder Säure, überwunden werden mufs. Ozon sei hiernach nur als ein besonderer dynamischer Zustand des Sauerstoffs aufzufassen.

Frühere Beobachtungen (2) von A. Houzeau hatten ergeben, dafs Ozonpapier durch die Luft eingeschlossener Räume nicht verändert wird, wenn es sich auch zu derselben Zeit in der freien Atmosphäre färbt. Derselbe (3) hat jetzt gefunden, dafs Luft im Innern enger nur auf einer Seite offener Glasröhren jederzeit inactiv ist, auch wenn die umgebende Luft deutliche Ozonreaction zeigt. Die Färbung trat auch dann nicht ein, wenn in eine solche Röhre ein langsamer Luftstrom anhaltend eingeleitet

(1) Compt. rend. LIX, 291; Chem. Centr. 1865, 319. — (2) Jahresber. f. 1861, 164. — (3) Compt. rend. LVIII, 798; Bull. soc. chim. [2] II, 30; Instit. 1864, 137; Chem. Centr. 1864, 1007.

wurde. Houzeau bezeichnet dies als eine eigenthümliche Anomalie. — Aehnliche Wahrnehmungen hat auch de Pietra Santa (1) mitgetheilt. — Barreswil (2) sieht die Ursache dieses Verhaltens in der Anwesenheit reducirend wirkender Substanzen.

Wasserstoff. Ozonwasserstoff.

G. Osann (3) hat weitere auf Ozonwasserstoff (4) bezügliche Mittheilungen gemacht und insbesondere nachgewiesen, dafs derselbe keinen Schwefelwasserstoff enthält.

Einwirkung des Wasserstoffs auf Metallsalze.

Die widersprechenden, über die Einwirkung des Wasserstoffs auf Lösungen von Metallsalzen vorliegenden Angaben (5) haben Brunner (6) zu einer abermaligen Prüfung dieses Gegenstandes veranlafst, welche Ihm die folgenden Resultate ergab. Bei mehrstündigem Einleiten von reinem Wasserstoff in eine Lösung von salpeters., schwefels. oder essigs. *Silber* bildet sich ein geringer hellgrauer Niederschlag von metallischem Silber; der gröfsere Theil des Salzes bleibt auch bei wochenlangem Einleiten des Gases unzersetzt. Unreiner Wasserstoff giebt einen braunen oder schwarzen Niederschlag, der die fremden Bestandtheile desselben enthält. Eine möglichst neutrale Lösung von *Platin*chlorid trübt sich beim Einleiten von Wasserstoff oder langsamer in einer Atmosphäre dieses Gases unter Ausscheidung eines theils schwarzen pulverigen, theils schuppigen metallglänzenden Niederschlages; bei längerer Behandlung wird sie farblos und wasserklar. Aus genügend verdünnten, 1 Grm. Platin in 250 bis 300 CC. enthaltenden und durch vorläufiges Verdampfen von überschüssiger Säure befreiten Lösungen läfst sich auf diesem Wege der Platingehalt

(1) Compt. rend. LVIII, 1158. — (2) Bull. soc. chim. [2] II, 81. — (3) J. pr. Chem. XCII, 210; Pogg. Ann. CXXII, 635; Chem. Centr. 1864, 781; Bull. soc. chim. [2] II, 438. — (4) Jahresber. f. 1858, 64; f. 1859, 66. — (5) Jahresber. f. 1858, 64, 66; f. 1859, 66; f. 1860, 21. (6) Pogg. Ann. CXXII, 153; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 660; Dingl. pol. J. CLXXI, 287; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 604; Bull. soc. chim. [2] II, 441; Phil. Mag. [4] XXVIII, 226.

vollständig abscheiden. Eine Lösung von Platinsalmiak zeigt dasselbe Verhalten. Brunner bemerkte hierbei keinen Unterschied in der Wirkung des Wasserstoffs, mochte derselbe mittelst Zink und Schwefelsäure oder mittelst Natrium dargestellt sein. Noch leichter als Platin wird *Palladium* gefällt; aus einer Lösung, die gleichzeitig Platin und Palladium enthält, scheidet Wasserstoff die beiden Metalle theils gemengt, theils, wie es scheint, verbunden ab. *Iridium*lösungen werden dagegen selbst bei wochenlanger Einwirkung des Wasserstoffs kaum, *Gold*lösungen gar nicht verändert. Auch Lösungen von salpeters. *Quecksilber*oxydul und von *Quecksilber*chlorid werden unter gewöhnlichem Druck nicht afficirt; bei einem Druck von über 100 Atmosphären schied sich dagegen, wie schon Beketoff beobachtet hatte, nach 24 Stunden metallisches Quecksilber ab. Eine Lösung von *Eisen*chlorid zeigte nach 48stündiger Einwirkung des Gases bei Ausschlufs des Lichtes einen geringen Gehalt an Chlorür.

Einwirkung des Wasserstoffs auf Metallsalze.

Wasser.

Nach Edlund (1) bildet sich das Meereseis in der Ostsee und im Kattegat zum Theil durch Abkühlung des Wassers bis zu seinem Gefrierpunkte an der Oberfläche, zum gröfseren Theil aber plötzlich in der Tiefe, nachdem die Temperatur dort unter den Gefrierpunkt des (salzhaltigen) Wassers gesunken ist.

Bertin (2) hat weitere Mittheilung über die Krystallisation und die Brechungsindices des Eises gemacht. Die Richtung der krystallographischen Hauptaxe fand Er jetzt immer senkrecht zur abkühlenden Oberfläche (3).

(1) Pogg. Ann. CXXI, 513; Ann. ch. phys. [4] II, 498; N. Arch. ph. nat. XX, 254. Vgl. auch auf Edlund's Abhandlung bezügliche Bemerkungen von Ch. Martins N. Arch. ph. nat. XXI, 37 und Edlund's Erwiederung N. Arch. ph. nat. XXI, 382. — (2) Instit. 1864, 208. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1863, 143.

Wasser.

E. Reusch (1) beschrieb einige Versuche zur Constatirung der Deformirbarkeit oder scheinbaren Plasticität und der Sprödigkeit des Eises, und bestimmte die Brechungsindices desselben für rothes, grünes und violettes Licht.

Robinet (2) fand, dafs bei der fractionirten Schmelzung von Meereseis nur das zuerst abfliefsende Wasser noch einen erheblichen Salzgehalt zeigt, die später geschmolzenen Antheile aber fast rein sind.

J. Lefort (3) hat beobachtet, dafs luftfreies Wasser sich an der Atmosphäre schnell mit den Gasen derselben sättigt. Nach einstündigem durch Schütteln vervielfältigten Contact betrug die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs 75 pC. des überhaupt löslichen; noch schneller wird die Sättigung mit Stickstoff erreicht, die Kohlensäure wird dagegen nur langsam absorbirt. Lefort findet, dafs die Verdaulichkeit des Trinkwassers in erster Linie von dessen Gehalt an Kohlensäure abhängt; lufthaltiges aber kohlensäurefreies Wasser, wie es durch Kalk- oder Sandfilter erhalten wird, ist zum Genusse weniger geeignet.

Regenwasser.

A. Bobierre (4) schliefst aus einer Reihe von Versuchen über den Gehalt des Regenwassers an Ammoniak, Salpetersäure und Chlornatrium, dafs die Zusammensetzung des in grofsen Städten gesammelten Regenwassers grofsen Schwankungen unterliege. Er fand im Mittel von 12 (monatlichen) Versuchen in einem Cubikmeter des 1863 in Nancy gefallenen und in verschiedener Höhe aufgefangenen Regenwassers an Ammoniak, Salpetersäure und Chlornatrium in Grammen :

(1) Pogg. Ann. CXXI, 578; im Ausz. Ann. ch. phys. [4] II, 500. — (2) J. pharm. [3] XLV, 214; Bull. soc. chim. [2] I, 265. — (3) J. pharm. [3] XLV, 126; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] I, 268. — (4) Compt. rend. LVIII, 756; Bull. soc. chim. [2] II, 467; Chem. Centr. 1864, 910.

	Ammoniak		Salpetersäure		Chlornatrium	
	47 Met.	7 Met.	47 Met.	7 Met.	47 Met.	7 Met.
1863.						
1 Cub.M. Regenwasser	1,997	5,989	7,360	5,682	14,09	13,80.

In einer Million Gewichtsth. frisch gefallenen Schnee's fand E. Reichardt (1) 3,33 Gewichtsth. Ammoniak; Salpetersäure war nur qualitativ nachweisbar (2).

Wasserstoffsuperoxyd.

Schönbein hat einige weitere, zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von Wasserstoffsuperoxyd geeignete Reactionen beschrieben. Die eine derselben (3) beruht auf der von ihm beobachteten Eigenschaft der basischen Oxyde des Nickels, Kobalts, Wismuths und Bleies, durch Wasserstoffsuperoxyd in Verbindungen überzugehen, welche Jodkalium zerlegen. Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit 1 oder 2 Tropfen der Lösung eines der genannten Oxyde, fügt zur Fällung der Basis einige Tropfen Kalilauge, hierauf Jodkaliumstärkekleister zu und säuert zuletzt mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure an. — Das zweite, nicht viel weniger empfindliche Reagens für Wasserstoffsuperoxyd hat Schönbein (4) in der verdünnten, mit Salzsäure angesäuerten und durch die genau erforderliche Menge von Mehrfach-Schwefelkalium entfärbten Indigolösung gefunden. Auf Zusatz einer Spuren von Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Flüssigkeit und weniger Tropfen einer Lösung von schwefels. Eisenoxydul bläut sich dieselbe augenblicklich; überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd bewirkt jedoch wieder Entfärbung. Schönbein empfiehlt diese letztere Reaction besonders für den Fall der Anwesenheit solcher Substanzen, welche die Jodreaction beeinträchtigen.

Kohlenstoff.

Einige auf Vermuthungen beruhende Bemerkungen über die Dichte des Kohlenstoffs in verschiedenen Ver-

(1) Arch. Pharm. [2] CXX, 206; Chem. Centr. 1865, 93; Chem. News XI, 220. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 752; f. 1853, 705; f. 1855, 839. — (3) J. pr. Chem. XCIII, 60. — (4) J. pr. Chem. XCII, 150; Instit. 1864, 399.

bindungen und über die Darstellbarkeit der Diamanten hat E. J. Maumené (1) mitgetheilt.

Kohlenoxyd.

Dafs Kohlenoxyd ebenso wie Wasser und Kohlensäure (2) schon bei mäfsig hoher Temperatur theilweise zerfällt, d. h. sich in Kohlenstoff und Sauerstoff spaltet, hat H. Sainte-Claire Deville (3) durch folgenden Versuch nachgewiesen. Eine in einem Ofen eingesetzte Porcellanröhre wird an beiden Enden mit Korken verschlossen, welche eine in der Axe des Porcellanrohres liegende dünne Messingröhre von etwa 8 MM. Durchmesser, die zu beiden Seiten aus den Korken hervorragt, sowie die erforderlichen Gasleitungsröhren aufnehmen. Zwei im Innern des Porcellanrohres angebrachte Diaphragmen grenzen den zu erhitzenden Theil desselben ab. Leitet man, während der Ofen erhitzt wird, reines (von Luft und Kohlensäure freies) Kohlenoxydgas durch die Porcellanröhre (4 bis 6 Liter in der Stunde) und gleichzeitig einen continuirlichen Strom von kaltem Wasser durch das Messingrohr, so zeigt sich das ausströmende Gas kohlensäurehaltig, sobald der Apparat lebhaft rothglüht; das Messingrohr (dessen Temperatur an den heifsesten Stellen der Porcellanröhre bei Deville's Versuch nicht über 10° stieg) beschlägt sich auf seiner unteren Seite mit Kohle (4). Deville vergleicht diesen Vorgang mit jenem bei der Einwirkung electrischer Funken. Er nimmt an, dafs das durch Dissociation gebildete Gemenge von Kohlenstoff und Sauerstoff, indem es in Folge der Erwärmung aufsteigt, an der kalten Metallfläche seinen Kohlenstoff ab-

(1) Compt. rend. LIX, 1089. — (2) Jahresber. f. 1863, 27. — (3) Compt. rend. LIX, 873; Instit. 1864, 377; Bull. soc. chim. [2] III, 8; Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 122; Chem. News XI, 2. — (4) Deville beobachtete noch, dafs die leichtest zersetzbaren organischen Substanzen auf eine solche abgekühlte Metallröhre aufgetragen, sich in dem heifsesten Gasstrom nicht verändern; Er macht auf die Anwendbarkeit dieses Apparates zur Lösung vieler Probleme aufmerksam.

setzt und der freigewordene Sauerstoff sich mit unzersetztem Kohlenoxyd zu Kohlensäure verbindet.

Kohlensäure.

A. McDougall (1) hat unter Roscoe's Leitung den Kohlensäuregehalt der Luft zu Manchester und in der Umgebung dieser Stadt, theils volumetrisch nach Pettenkofer's Verfahren (2), theils gewichtsanalytisch bestimmt. An zwei verschiedenen Tagen betrug der Kohlensäuregehalt von 10,000 Vol. Luft. :

	von Manchester	4 engl. Meilen von Manchester
I.	3,90 Vol.	3,85 Vol.
II.	2,80 „	2,77 „

Im Mittel von 46 Bestimmungen enthielten 10,000 Vol. Luft vom Centrum von Manchester 3,92 Vol. (Minimum 2,8; Maximum 5,6); die Luft aufserhalb der Stadt im Mittel von 8 Bestimmungen 4,02 Vol. Roscoe schliefst, dafs der Einflufs der Verbrennungs- und Athmungsprocesse an freien Stellen durch die Bewegungen der Atmosphäre vollständig beseitigt werde. Bezüglich einiger weiteren Angaben über den Kohlensäuregehalt der Luft in verschiedenen bewohnten Räumen und Versammlungsorten verweisen wir auf die Mittheilung.

Bor.

R. Fresenius (3) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs sich für das Atomgewicht des Bors aus Berzelius' Bestimmung des Wassergehalts im Borax nach den jetzt gültigen Atomgewichten des Sauerstoffs und Natriums die Zahl 11,04 oder die abgerundete 11 und nicht die noch gebräuchliche 10,9 ergiebt (wenn H = 1 und Borsäure = BoO_3), und dafs in Ermangelung anderer experimentaler Bestimmungen (da Deville's Versuche (4) kein entscheidendes Resultat ergaben) dieses Atomgewicht das allein zulässige ist. Gelegentlich dieser vollkommen gegründeten Bemerkung mag daran erinnert werden, dafs Laurent (5) den Wassergehalt des Borax etwas höher

(1) Chem. News IX, 80; Bull. soc. chim. [2] I, 260. — (2) Jahresber. f. 1857, 132; f. 1862, 562. — (3) Zeitschr. anal. Chem. III, 262. — (4) Jahresber. f. 1859, 4. — (5) Jahresber. f. 1849, 226.

gefunden hat als Berzelius. Die von diesem Forscher nur im Allgemeinen mitgetheilten Daten, aus welchen Derselbe allerdings ebenfalls das Atomgewicht 11 folgerte, ergaben die Zahl 10,94.

Phosphor. Phosphorsäure.

Bödeker (1) hatte gezeigt, dafs amorphe phosphors. Salze durch Digestion mit der Lösung des sauren Salzes in krystallisirte verwandelt werden können. Reynoso (2) hatte denselben Erfolg durch Einwirkung des Wassers bei hoher Temperatur auf phosphors., pyrophosphors. und metaphosphors. Salze erreicht. Debray, welcher früher (3) nach einem ähnlichen Verfahren wie Bödeker eine Reihe krystallisirter Phosphate erhielt, hat jetzt gefunden (4), dafs die Umwandlung der gefällten amorphen phosphors. und arsens. Salze in krystallisirte auch bei längerer Digestion mit der Flüssigkeit, aus welcher die Fällung stattfand, unter geeigneten Bedingungen eine ganz allgemeine Erscheinung ist. Derselbe hat über die künstlich krystallisirten phosphors. und arsens. Salze der Magnesiagruppe vorläufig Folgendes mitgetheilt. 1) Durch Fällen der löslichen Salze mit überschüssigem phosphors. Ammoniak und Digeriren des Niederschlags mit der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur werden die folgenden krystallisirten Salze erhalten :

$2\,MgO, NH_4O, PO_5 + 12\,HO$	$2\,ZnO, NH_4O, PO_5 + 2\,HO$
$2\,CoO, NH_4O, PO_5 + 12\,HO$	$2\,MnO, NH_4O, PO_5 + 2\,HO$
$2\,NiO, NH_4O, PO_5 + 12\,HO$	$2\,FeO, NH_4O, PO_5 + 2\,HO$.

Erhitzt man die Mischung auf 80° oder darüber, so erhält man in allen Fällen die Salze von der Formel $2\,RO, NH_4O, PO_5 + 2\,HO$; nur das Zinksalz wird wasserfrei $= ZnO, NH_4O, PO_5$. Die Salze mit 2 Aeq. Wasser werden

(1) Jahresber. f. 1849, 229; f. 1855, 408. — (2) Jahresber. f. 1852, 318. — (3) Jahresber. f. 1860, 72. — (4) Compt. rend. LIX, 40; Instit. 1864, 209; Bull. soc. chim. [2] II, 11; J. pharm. [3] XLVI, 119; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 502; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 230; Chem. Centr. 1864, 1065; Phil. Mag. [4] XXVIII, 232.

durch siedendes Wasser nicht zersetzt; jene mit 12 Aeq. zerfallen dagegen zuerst nach der Gleichung 3 (2 RO, NH_4O, PO_5 + 12 HO) = 2 (3 RO, PO_5) + 3 NH_4O, PO_5 + 36 HO. Das gebildete Ammoniaksalz zerlegt sich zum Theil in saures Salz und freies Ammoniak, und veranlafst die Rückbildung der Verbindungen 2 RO, NH_4O, PO_5 + 2 HO, aber in um so geringerer Menge, je mehr Wasser zur Zersetzung angewandt wurde. Bei sehr lange fortgesetztem Contact der in der Kälte erhaltenen Niederschläge mit überschüssigem schwach saurem phosphors. Ammoniak gehen dieselben, wie für das Kobaltoxydul- und Eisenoxydulsalz beobachtet wurde, in Salze von der Zusammensetzung RO, NH_4O, HO, PO_5 + 4 HO über; das dieser Formel entsprechende Kobaltsalz wird in gut ausgebildeten rosenfarbenen Krystallen erhalten. Wenn die Lösungen der Metallsalze und des phosphors. Ammoniaks stark sauer sind, so entstehen nicht sogleich Niederschläge, aber bei der freiwilligen Verdunstung scheiden sich unlösliche Krystalle ab. Chlorzink liefert unter diesen Umständen schöne Krystalle eines Doppelsalzes : 2 ZnO, HO, PO_5 + NH_4O, 2 HO, PO_5 + 2 HO. — 2) Wenn phosphors. Ammoniak auf überschüssige Metallsalze einwirkt, so hängt die Zusammensetzung der schliefslich gebildeten krystallinischen Producte gleichfalls von der Temperatur ab, bei welcher die Umwandlung der amorphen Verbindung stattfindet. Bei gewöhnlicher Temperatur entstehen aus Magnesia- und Manganoxydulsalzen schöne octaëdrische Krystalle von der Zusammensetzung 2 RO, HO, PO_5 + 6 HO; bei 100° geht die Manganverbindung in das Salz 3 MnO, PO_5 + 3 HO über, welches Debray nach seiner Krystallform als eine Varietät des Hureaulits betrachtet. — Die durch arsens. Ammoniak in Zink- und Mangansalzen gebildeten Niederschläge werden erst nach längerer (das Zinksalz nach 8-14 tägiger) Digestion bei nahezu 100° in krystallinische Verbindungen von der Zusammensetzung 2 RO, HO, AsO_5 + 2 HO verwandelt. — 3) Durch Fällen der

Phosphorsäure.

Salze der Magnesiagruppe mit überschüssigem phosphors. Natron und längere Digestion der Mischung erhielt Debray: das Magnesiasalz $2MgO, HO, PO_5 + 14HO$ in leicht verwitternden Krystallen (das entsprechende arsens. Salz scheint sich mit arsens. Natron in gleicher Weise erhalten zu lassen); das Zinksalz $3ZnO, PO_5 + 4HO$ und das Eisenoxydulsalz $3FeO, PO_5 + 8HO$; die letzteren beiden Salze bildeten sich nur bei 60-80°; das Eisensalz wandelte sich nach 8tägiger Digestion in kleine fast farblose, an der Luft sich rasch bläuende und mit dem natürlichen Vivianit identische Krystalle um. Der aus Nickelsalzen gefällte Niederschlag geht durch mehrtägige Digestion bei gewöhnlicher Temperatur in das Doppelsalz $2NiO, NaO, PO_5 + 14HO$ über. Ein ähnliches Kobaltsalz scheint sich in der Kälte nur langsam zu bilden. Wird der amorphe Kobaltniederschlag 15-20 Tage mit überschüssigem phosphors. Natron bei 80° digerirt, so löst er sich zu einer blauen Flüssigkeit, aus welcher allmälig abgeplattete Krystalle von prachtvoll blauer Farbe und der Zusammensetzung $(3CoO, PO_5 + 2NaO, HO, PO_5) + 8HO$ anschiefsen.

Phosphorsesquisulfür.

Erhitzt man, nach G. Lemoine (1), ein inniges Gemenge von 1 Aeq. Schwefel mit einem (oder mehreren) Aeq. amorphem Phosphor in einem Glaskolben, dessen langer und weiter Hals mit einer weiten, unter Quecksilber tauchenden Röhre verbunden ist, im Sandbade auf etwa 160°, so entsteht unter heftiger Einwirkung eine mit dem Ueberschufs des amorphen Phosphors gemengte neue Schwefelverbindung, das *Phosphorsesquisulfür*, P_2S_3. Die Trennung beider geschieht durch 2 bis 3stündiges Erhitzen auf 260° in verschlossenen Röhren, wo sich zwei Schichten

(1) Bull. soc. chim. [2] I, 407; im Ausz. Compt. rend. LVIII, 890; Instit. 1864, 153; N. Arch. ph. nat. XX, 352; Chem. News IX, 260; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 582; J. pr. Chem. XCII, 378; Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 241; Chem. Centr. 1864, 826.

Phosphor-sesquisulfür.

bilden, von denen die untere (neben 51,2 pC. des Sesquisulfürs) den amorphen Phosphor, die obere gelbe die fast reine neue Verbindung enthält. Leichter und vollständiger gelingt die Trennung mittelst Schwefelkohlenstoff, in welchem das Phosphorsesquisulfür sich löst und nach dem Verjagen des Lösungsmittels in einem trockenen Kohlensäurestrom bei 200° rein zurückbleibt. Es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in wohlausgebildeten geraden rhombischen Prismen von 81°,30'. Aus Phosphorchlorür und Phosphorsulfochlorür, PCl_3S_2, setzen sich dieselben Krystalle ab. Erhitzt man das bei gewöhnlicher Temperatur gelbe Phosphorsesquisulfür, so schmilzt es bei 142° zu einer röthlichen Masse, sublimirt dann bei 260° in dem regelmäfsigen System angehörenden Formen und ist demnach dimorph. Zwischen 300 und 400° destillirt es ohne Zersetzung; im trockenen Kohlensäurestrom verflüchtigt es sich schon vollständig bei 260°. In Schwefelkohlenstoff löst es sich leichter als Schwefel, sofern die Mutterlauge der Krystalle auf 100 Th. Schwefelkohlenstoff noch 60 Th. Phosphorsesquisulfür enthält. Die Lösung in Phosphorchlorür scheidet bei der Behandlung mit kaltem Wasser die geringe Menge des gelöst gewesenen Sesquisulfürs unverändert ab. Auch in Alkohol und Aether löst es sich, jedoch unter gleichzeitiger Zersetzung. Von den übrigen Schwefelverbindungen des Phosphors unterscheidet sich das Phosphorsesquisulfür durch seine fast gänzliche Unveränderlichkeit an der Luft wie in kaltem Wasser. Auch mit heifsem Wasser entsteht nur langsam etwas Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure. An der Luft erhitzt entzündet es sich erst bei etwa 100°. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure wird es in der Kälte kaum verändert; in kalter Salpetersäure (mit 4 Aeq. Wasser) löst es sich meist unter Rücklassung von etwas Schwefel; mit Königswasser, langsamer mit wässerigem Chlor, findet völlige Lösung statt. In Schwefelkalium oder -Natrium löst sich das Phosphorsesquisulfür vollständig, wahrscheinlich unter

Bildung bestimmter Verbindungen; mit Kalilauge entwickelt es Wasserstoff und Phosphorwasserstoff, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelkalium und phosphorigs. Kali; mit Bleioxydhydrat entsteht erst bei 200° unter Gasentwickelung Schwefelblei. Lemoine vermuthet, das Phosphorsesquisulfür enthalte den Phosphor noch in der amorphen Modification. — Beim Erhitzen von 1 Aeq. amorphem Phosphor mit 3 Aeq. Schwefel entsteht *Phosphortrisulfür*, PS_3, als weiſse, in Schwefelkohlenstoff und Phosphorchlorür unlösliche Verbindung. Dieselbe löst sich leicht und vollständig, jedoch unter Zersetzung, in Alkohol, Aether und in Ammoniak. Sie schmilzt erst gegen 290°, oxydirt sich an der Luft, und erzeugt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Wasser Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure.

Selenphosphor.

Die Verbindungen des Phosphors mit Selen sind von O. Hahn (1) untersucht worden. Berzelius (2) hatte gefunden, daſs beide Elemente sich in der Wärme in allen Verhältnissen vereinigen; Boyen (3) hatte Fünffach-Selenphosphor durch Erhitzen von amorphem Phosphor mit 5 Aeq. Selen im Kohlensäurestrom als dunkelrothbraune glasige Masse erhalten. Hahn hat nach demselben Verfahren (gewöhnlicher Phosphor wurde in einer Kugelröhre im Wasserstoffstrom getrocknet, die berechnete Menge von pulverigem Selen zugesetzt und das Gemenge erhitzt; die Verbindung der beiden Stoffe erfolgt erst über 100° und ist von Wärme- und Lichtentwickelung begleitet) den Halb-Selenphosphor P_2Se, Einfach-Selenphosphor PSe, Dreifach-Selenphosphor PSe_3 und Fünffach-Selenphosphor PSe_5, sowie einige Verbindungen der drei letzteren dargestellt. — *Halb-Selenphosphor*, P_2Se, wird aus 2 Aeq. Phosphor und 1 Aeq. Selen erhalten. Durch Destillation oder durch Auspressen unter Wasser durch feine Leinwand von bei-

(1) J. pr. Chem. XCIII, 480; im Ausz. Chem. Centr. 1865, 876. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., I, 671. — (3) Jahresber. f. 1862, 408.

Selen-phosphor.

gemengtem amorphem Phosphor befreit, bildet er eine dunkelgelbe Flüssigkeit von öliger Consistenz und widrigem Geruch, die bei — 12 zu einer festen Masse erstarrt und sich beim Erhitzen in farblosen Dampf verwandelt. An der Luft entzündet sich die trockene Verbindung sogleich. In lufthaltendem Wasser überzieht sie sich mit einer opaken Rinde; das Wasser hält hiernach Phosphorsäure und Selen gelöst. Sie ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Alkohol und Aether, durch welche sie zersetzt zu werden scheint; von kalten alkalischen Laugen wird sie nicht angegriffen, von kochenden unter Bildung von phosphors. und selenigs. Alkali, Selenmetall und Phosphorwasserstoff zerlegt. In Lösungen von Metallsalzen überzieht sie sich mit einer Rinde von Phosphor- und Selenmetall; durch rothe rauchende Salpetersäure wird sie entzündet. — *Einfach-Selenphosphor*, PSe, in der angegebenen Weise aus gleichen Aequivalenten Phosphor und Selen erhalten (unter siedendem Wasser erfolgt die Verbindung nicht), ist fest, von hellrother Farbe, sublimirbar. Entzündet verbrennt er mit leuchtender Flamme und rothem Rauch. In trockener Luft ist er beständig, in feuchter verändert er sich unter Entwickelung von Selenwasserstoff. In Alkohol und Aether ist er unlöslich; durch Schwefelkohlenstoff werden ihm wechselnde Mengen von Phosphor entzogen; kochende Kalilauge zersetzt ihn unter Entwickelung von Selenwasserstoff und Hinterlassung eines rothen, selen- und phosphorhaltigen Körpers. Der Einfach-Selenphosphor hat saure Eigenschaften. Durch vorsichtiges Erhitzen eines trockenen Gemenges gleicher Aequivalente von Selenphosphor und Selenmetallen in einer sauerstofffreien Atmosphäre bis zur schwachen Verpuffung erhielt Hahn Verbindungen von der allgemeinen Formel RSe, PSe, welche bei stärkerem Erhitzen wieder in ihre Bestandtheile zerfallen. Das Kaliumsalz, KSe, PSe, ist weifs und in trockener Luft unveränderlich, in feuchter haucht es Selenwasserstoff aus und bedeckt sich mit einer rothen Rinde.

Selen-phosphor.

Mit luftfreiem Wasser bildet es eine Lösung, die sich nach kurzer Zeit unter Entwickelung von Selenwasserstoff, Ausscheidung von Selen und Bildung von phosphors. Kali zersetzt. Absoluter Alkohol löst es nur unter theilweiser Zersetzung; krystallisirt konnte es aus dieser Lösung nicht erhalten werden. Die alkoholische Lösung erzeugt in alkalisch reagirenden Lösungen von Metallsalzen leicht veränderliche Niederschläge von Einfach-Selenphosphor-Selenmetallen; aus sauer reagirenden Lösungen gefällt, sind dieselben mit wechselnden Mengen von Selenmetall gemengt. Mit 2 Aeq. Selenkalium zusammengeschmolzen bildet der Einfach-Selenphosphor eine rothe Substanz, welche an alkoholische Kalilösung unverbundenes Selenkalium abgiebt und die weiſse Verbindung KSe, PSe zurückläſst. — In derselben Weise wie das Kaliumsalz hat Hahn die ähnlichen Verbindungen des Natriums und Baryums, ferner die des Silbers, Kupfers, Blei's, Eisens und Mangans erhalten. Die Verbindungen der schweren Metalle, deren Darstellung nur bei kleinen Mengen gefahrlos ist (bei starkem Reiben entzündet sich die Mischung schon im Mörser), sind mit Ausnahme des Mangansalzes sehr beständig; bei stärkerem Erhitzen zerfallen sie unter Entwickelung von Selenphosphor mehr oder weniger leicht, durch Salpetersäure werden sie sämmtlich gelöst, durch Salzsäure nur das Mangansalz; kochende alkalische Laugen zersetzen sie langsam. — *Dreifach-Selenphosphor*, PSe_3, bildet sich nicht, wie Hahn erwartet hatte, beim Erhitzen von Einfach-Selenphosphor-Selenmetallen mit Selen, indem das letztere sich vor dem Selenphosphor verflüchtigt. Durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente erhalten, ist er fest, von dunkelrubinrother Farbe; gepulvert hat er das Ansehen des amorphen Phosphors. Beim Erhitzen verwandelt er sich in gelben Dampf, der sich zu sehr verschieden (hellgelb bis tiefdunkelroth) gefärbten Anflügen verdichtet. Hahn leitet diese verschiedenen Färbungen von der verschiedenen Dicke der Anflüge ab. An der

Selenphosphor.

Luft entzündet verbrennt er mit schwacher Flamme und rothem Rauch. In feuchter Luft oxydirt er sich langsam; beim Kochen mit Wasser entwickelt er Selenwasserstoff. In Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist er nicht löslich, leicht dagegen in Kalilauge, schwieriger in kohlens. Alkalien. Durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Dreifach-Selenphosphor mit 2 Aeq. Selenmetall hat Hahn Substanzen erhalten, welche Er als bestimmte Verbindungen von der allgemeinen Formel 2 RSe, PSe_3 betrachtet, indem Er sich auf die Beobachtung stützt, dafs bei Anwendung eines gröfseren Verhältnisses von Dreifach-Selenphosphor der Ueberschufs desselben durch Lösungsmittel wieder ausgezogen werden kann. Das Kaliumsalz, 2 KSe, PSe_3, ist gelb, sehr hygroscopisch und durch Wasser zersetzbar; in einer Mischung von Alkohol und Aether ist es löslich, weniger in reinem Alkohol oder Aether; ein etwaiger Ueberschufs von Dreifach-Selenphosphor bleibt hierbei ungelöst zurück. Diese Lösungen erzeugen in Metallsalzen leicht veränderliche Niederschläge der correspondirenden Metallverbindungen. Auf trockenem Wege hat Hahn noch die gelbe Natrium- und die hellrothe Barymverbindung, ferner das Bleisalz, 2 PbSe, PSe_3, Silbersalz, 2 AgSe, PSe_3, Kupfersalz, 2 CuSe, PSe_3 und das Mangansalz, 2 MnSe, PSe_3, als dunkelgefärbte amorphe und ziemlich beständige Substanzen erhalten, welche nur von rother rauchender Salpetersäure, das Mangansalz auch von kochender Salzsäure gelöst oder zersetzt werden. — *Fünffach-Selenphosphor* bildet sich (mit gewöhnlichem Phosphor) schwieriger als die vorhergehenden; seine Darstellung gelingt nur, wenn man feinzertheiltes, durch Fällen mittelst schwefliger Säure erhaltenes Selen anwendet und die beiden Substanzen vor dem stärkeren Erhitzen unter gelindem, zum Schmelzen des Phosphors ausreichendem Erwärmen in der Glasröhre selbst sehr innig mischt. Er ist fest, dunkelroth, an trockener und feuchter Luft beständig und zersetzt sich bei der Destillation. Von Schwefelkoh-

Selenphosphor. lenstoff wird er nicht gelöst, durch Kalilauge schon in der Kälte zersetzt. Auch der Fünffach-Selenphosphor verbindet sich mit Selenmetallen, hat jedoch schwächere saure Eigenschaften als die beiden vorhergehenden Verbindungen. Fünffach-Selenphosphor-Selenkalium, 2 KSe, PSe_5, wird durch Zusammenschmelzen von 2 Aeq. Selenkalium und 1 Aeq. Fünffach-Selenphosphor erhalten. Es ist dunkel gefärbt, zerfliefslich, leicht veränderlich und wird durch Wasser, Alkohol und Aether sogleich zersetzt. In den Lösungen der Metallsalze erzeugt es defshalb nur Niederschläge von Selen- und Phosphormetall. Aehnlich verhalten sich das Natriumsalz und das hellziegelrothe Baryumsalz. Die Verbindungen des Kupfers, 2 CuSe, PSe_5, und des Silbers, 2 AgSe, PSe_5, sind schwarz, metallglänzend, luftbeständig und hinterlassen in einer Röhre geglüht Phosphormetall; sie werden nur von rauchender Salpetersäure gelöst. Die Bleiverbindung ist schwarz, die Manganverbindung hellroth. Entscheidende Beweise dafür, dafs diese Substanzen wirklich bestimmte Verbindungen sind, konnte Hahn übrigens nicht erhalten.

Bromphosphor. *Dreifach-Bromphosphor* wird nach A. Kekulé (1) leicht durch Lösen von Brom und Phosphor in trockenem Schwefelkohlenstoff, langsames Einfliefsenlassen der Bromlösung in die Phosphorlösung und Destilliren erhalten. — Balard stellt, wie Baudrimont (2) mittheilt, Dreifach-Bromphosphor in der Weise dar, dafs das Brom aus einer U förmigen Röhre, deren kürzerer Schenkel an seinem oberen Theil rechtwinkelig umgebogen und zu einer Spitze ausgezogen ist, und welche mittelst eines beweglichen Halters über der 1 Meter langen und einige Centimeter weiten Röhre, die den gut abgetrockneten Phosphor enthält, befestigt wird, tropfenweise zu diesem fliefst. (Die gröfsere Röhre ist für den Fall eines Bruchs über einer

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 16; Chem. Centr. 1864, 861. — (2) In der S. 139 angef. Abhandl.

Schale aufgehängt.) Die Verbindung erfolgt unter fortwährenden, übrigens gefahrlosen Detonationen. — Durch vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge von Brom zum gut abgekühlten Bromür, Durchmischen und mehrtägiges Stehenlassen der Mischung wird Fünffach-Bromphosphor erhalten.

E. Baudrimont (1) hat Seine Untersuchungen (2) über *Chlor-* und *Bromphosphor* im Zusammenhang veröffentlicht. Es ist daraus noch die Beobachtung anzuführen, dafs Fünffach-Bromphosphor nur bei langsamer Abkühlung roth, bei rascher aber gelb erhalten wird und dafs die rothe Modification durch Reiben in die gelbe übergeht.

Einwirkung des Phosphors auf Säuren.

Oppenheim (3) hat das Verhalten des Phosphors gegen einige wasserhaltige Säuren untersucht. Concentrirte, reine, weder freies Jod, noch organische Substanzen enthaltende Jodwasserstoffsäure verwandelt sich bei zweistündigem Erhitzen mit amorphem Phosphor auf 160° in phosphorige Säure und in grofse sublimirte Krystalle von Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff. Bromwasserstoff verhält sich analog, nur ist etwas längeres Erhitzen erforderlich. Mit reinem Wasser bildet gewöhnlicher wie amorpher Phosphor erst bei 40stündigem Erhitzen über 200° eine kleine Menge von phosphoriger Säure und Phosphorwasserstoff. Reine concentrirte Salzsäure scheint, sofern sich eine beträchtliche Menge Gas bildet, bei 16stündigem Erhitzen mit amorphem Phosphor auf 200° nach den Gleichungen : $3HCl + 2P = PH_3 + PCl_3$ und $PCl_3 + 3H_2\Theta = PH_3\Theta_3 + 3HCl$ zu zerfallen. Concentrirte Schwefelsäure wird nach der Gleichung : $3SH_2\Theta_4 + 2P = 2PH_3\Theta_3 + 3S\Theta_2$ zu wasserfreier schwefliger Säure reducirt, welche auf der phosphorigen

(1) Ann. ch. phys. [4] II, 5. — (2) Jahresber. f. 1860, 75; f. 1861, 113; f. 1862, 53. — (3) Bull. soc. chim. [2] I, 163.

Säure als flüssige Schichte schwimmt. Wässerige schweflige Säure wird durch Phosphor in Schwefelwasserstoff verwandelt : $SH_2\Theta_3 + 3H_2\Theta + 2P = 2PH_3\Theta_3 + H_2S$. Schwefelwasserstoffwasser wird bei 200° durch Phosphor nicht verändert. Syrupdicke Phosphorsäure geht bei 40stündigem Erhitzen mit Phosphor auf 200° in unterphosphorige Säure über, welche letztere theilweise in phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff zerfällt. Wässerige Chromsäure bildet mit Phosphor chroms. Chromoxyd; arsenige Säure Phosphorarsen. Auf ein Gemenge von Alkohol und Jodäthyl wirkt Phosphor nicht ein; es entsteht nur Aether, in Folge der Einwirkung des Jodäthyls auf den Alkohol.

Schwefel.

Deschamps d'Avallon (1) hat die nicht ganz neue (2) Beobachtung gemacht, dafs siedender 95procentiger Alkohol Schwefel auflöst und denselben beim Erkalten in monoklinometrischen Prismen abscheidet, sowie dafs durch freiwilliges Verdunsten einer bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Lösung von Schwefel in Chloroform rhombische Octaëder erhalten werden.

C. Geitner (3) beobachtete, als Er gewaschenen Schwefel mit Wasser mehrere Stunden auf 200° erhitzte, die Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure. Auch bei 100° ergab sich Ihm Bildung von Schwefelwasserstoff (4), nicht aber von Schwefelsäure, selbst wenn das Kochen vierzehn Tage fortgesetzt wurde. Sehr reichlich entwickelt sich Schwefelwasserstoff beim Einleiten von Schwefeldämpfen in Wasser.

Schweflige Säure.

Geitner (5) hat ferner über die Zersetzung der schwefligen Säure ausführlichere Mittheilungen gemacht, welchen

(1) Compt. rend. LVIII, 541; Chem. Centr. 1864, 672. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 334. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 351. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1863, 148. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 350 (Geitner giebt hier noch geschichtliche Nachweise, welchen zufolge die Zersetzung der wässerigen schwefligen Säure bei hoher Temperatur

Schweflige Säure.

wir zur Ergänzung des früheren Berichtes (1) Folgendes entnehmen. Die Zerlegung der verdünnten wie der concentrirten wässerigen Säure findet schon bei 170° bis 180° statt; sie ist bei einer Mischung von 1 Vol. bei 0° gesättigter wässeriger Säure mit 20 Vol. Wasser nach zweistündigem, bei einer concentrirten Lösung erst nach 14tägigem Erhitzen vollständig; im letzteren Fall zeigt sich die Glasröhre stark angegriffen und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff imprägnirt. Eine in gleicher Weise behandelte alkoholische Lösung von schwefliger Säure scheidet erst nach Zusatz von Wasser Schwefel ab und enthält keine freie Schwefelsäure, sondern, wie es scheint, Aetherschwefelsäure. Sofern die schweflige Säure beim Durchleiten mit Wasserdampf durch ein stark (zuletzt bis zum Rothglühen) erhitztes Rohr nicht zerlegt wird, betrachtet Geitner die Einwirkung des Wasserdampfs unter höherem Druck als die wesentliche Bedingung für ihre Zersetzung; Er vermuthet, dafs der in der Natur in vulkanischen Kratern vorkommende krystallisirte Schwefel auf dieselbe Weise abgeschieden wurde. — Wird die wässerige Lösung der schwefligen Säure mit Metallen im geschlossenen Glasrohr auf 200° erhitzt, so entstehen durch die Einwirkung des Schwefels Schwefelmetalle. *Eisen* liefert bei dieser Behandlung messinggelbe Krusten von Zweifach-Schwefeleisen; in der Lösung sind schwefligs., unterschwefligs. und schwefels. Oxydulsalz enthalten; deutliche mikroscopische Krystalle von Schwefelkies bildeten sich bei Anwendung von Eisenoxyd oder

und unter hohem Druck schon 1777 von Priestley beobachtet wurde. Die in L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., I, 611 angeführten Beobachtungen Priestley's und Berthollet's, wonach die Zersetzung auch beim Durchstreichen des feuchten Gases durch glühende Röhren erfolgen soll, konnte Geitner in den betreffenden Abhandlungen nicht auffinden); im Ausz. J. pr. Chem. XCIII, 97; Chem. Centr. 1864, 682; Bull. soc. chim. [2] II, 438; kurze Notiz in J. pharm. [3] XLV, 453, 457. — (1) Jahresber. f. 1862, 59.

Schweflige Säure.

Basaltpulver. — *Zink* giebt neben abgeschiedenem Schwefel amorphes Schwefelzink und schwefels. Zink; *Nickel* rhomboëdrische Krystalle von der Zusammensetzung Ni_3S_4, dieselben Krystalle bildeten sich auch beim Erhitzen einer neutralen Lösung von schwefligs. Nickel. — *Kobalt* giebt nur amorphes Schwefelmetall, *Cadmium* theils amorphes, theils spiefsförmig und in sechsseitigen Säulen ausgebildetes krystallinisches Schwefelcadmium, *Zinn* ein Gemenge von Oxydhydrat und amorphem Sulfür und Sulfid. Mit *Blei* wurde nur schwefels. Salz, aber kein Schwefelmetall erhalten (reines schwefligs. Blei schwärzt sich dagegen, wenn es mit Wasser auf 200° erhitzt wird), und auch *Wismuth* bildet nur geringe Mengen von Schwefelwismuth. *Kupfer* weicht in seinem Verhalten von dem der meisten Metalle ab, sofern es die Zersetzung der schwefligen Säure beeinträchtigt, die Abscheidung von Schwefel hindert und nur zu einem kleinen Antheil in Schwefelkupfer verwandelt wird. Einfach-Schwefelkupfer geht beim Erhitzen mit wässeriger schwefliger Säure auf 200° in eine höhere Schwefelungsstufe (bei andauerndem Erhitzen in Fünffach-Schwefelmetall) über. Schwefligs. Kupferoxyduloxyd liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unter Abscheidung krystallinischer Blättchen von metallischem Kupfer eine Lösung, welche schwefligs. und schwefels. Kupferoxyd enthält. *Quecksilber* wird von schwefliger Säure nur wenig angegriffen. *Silber* giebt mikroscopische Krystalle von dem Aussehen des natürlichen Silberglanzes; dieselben Krystalle bilden sich bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf salpeters. Silber. Chlorsilber ballt sich in verdünnter Säure zusammen, unter dunkler Färbung, aber ohne sich weiter zu verändern; es scheint die Zersetzung der schwefligen Säure zu hindern. Schwefligs. Silber zerfällt mit Wasser bei 200° in krystallisirtes Metall und schwefels. Salz (ob sich Schwefel abscheidet, ist nicht angegeben). Durch Erhitzen von metallischem Silber mit Schwefel und Wasser

Schweflige Säure.

wurde nur amorphes Schwefelsilber erhalten. *Gold* und *Platin* wirken auf schweflige Säure nicht ein; aus einer durch schweflige Säure entfärbten Lösung von Platinchlorid scheidet sich dagegen beim Erhitzen in kurzer Zeit der ganze Platingehalt als Zweifach-Schwefelplatin ab. *Arsen* giebt neben Schwefelsäure auch arsenige Säure, aber trotz der Schwefelabscheidung kein Schwefelarsen; mit *Antimon* wurden dagegen die spiefsförmigen Krystalle des natürlichen Schwefelantimons erhalten; dieselben Krystalle bilden sich auch beim Erhitzen von metallischem Antimon mit Schwefel und Wasser. — Geitner suchte noch durch Erhitzen der kohlens. Salze der alkalischen Erden mit wässeriger schwefliger Säure die schwefels. Salze zu erhalten, was Ihm jedoch nur mit kohlens. Kalk gelang (es bildeten sich Krusten von wasserfreiem schwefels. Kalk, aber von der Krystallform des Gypses). Beim Erhitzen von kohlens. Baryt, -Strontian und -Kalk mit Schwefel und Wasser auf 120° bis 130° entstanden schwefligs. Salze und nur Spuren von schwefels.; stieg die Temperatur bei diesem Versuch auf 150°, so färbte sich die Flüssigkeit vorübergehend blau, später grün und zuletzt braun, welche Färbungen beim Erkalten wieder bis auf die gelbe des gebildeten Mehrfach-Schwefelmetalls verschwanden. — Geitner theilt im Anschlufs an diese Beobachtungen noch einige Versuche mit, welche sich auf die Bildung einer blauen Substanz aus Schwefelverbindungen und auf die bläuliche Färbung einiger natürlichen schwefels. Salze beziehen. Da positive Resultate sich hierbei nicht ergeben haben, so verweisen wir auf die Abhandlung.

Dithionige und Dithionsäure.

Nach Beobachtungen von Rathke und Zschiesche, welche G. Werther (1) mittheilt, wird bei der Lösung von Selen in schwefligs. Alkalien unterschweflige und

(1) J. pr. Chem. XCII, 141; Chem. Centr. 1865, 14; J. pharm. [3] XLVI, 307; Bull. soc. chim. [2] III, 57.

Unterschwefelsäure gebildet. Verdampft man eine solche frisch bereitete gesättigte Lösung rasch zu starker Consistenz, so erhält man eine durch ausgeschiedenes Selen roth gefärbte Krystallmasse, welche vorwiegend schwefligs. Salz und neben diesem (wie aus Winkelmessungen gut ausgebildeter Krystalle geschlossen wurde) auch unterschwefels. enthält. Die vom Selen durch Filtriren getrennte Lösung dieser Krystalle scheidet beim Verdampfen (auch in einer Atmosphäre von Wasserstoff) abermals Selen ab und giebt dann ein Gemenge von schwefligs. und unterschwefligs. Salz. Auch die Mutterlauge der ersten Krystalle hinterläfst beim Verdampfen etwas Selen und eine Krystallisation von wenig schwefels. und viel unterschwefligs. Salz, nebst ausgeschiedenem Schwefel. Die Bildungsweise dieser beiden Säuren ist bis jetzt nicht erklärt.

Schwefelsäure.

Redwood (1) hat die Thatsache, dafs Einfach-Schwefelsäurehydrat (SO_3, HO) nicht durch Destillation erhalten werden kann, neuerdings bestätigt. Bei der Destillation in einer Platinretorte beobachtete Derselbe die Bildung von schwefliger Säure.

Bussy und Buignet (2) haben in Folge der von Blondlot (3) gegen Ihr Verfahren zur Reinigung arsenhaltiger Schwefelsäure erhobenen Einwände Versuche mitgetheilt, welche beweisen, dafs das Erhitzen der Schwefelsäure mit schwefels. Ammoniak die Oxyde des Stickstoffs vollständig zerstört, ohne die Arsensäure zu reduciren. Blondlot (4) hat hierauf in einer Notiz, in welcher Er die Reinigung der Schwefelsäure im Allgemeinen bespricht und einen Apparat zur Destillation derselben (eine verschliefsbare Büchse von Eisenblech mit seitlicher Oeffnung für den Retortenhals dient als Sand-

(1) Pharm. J. Trans. [2] V, 601; Chem. News IX, 287. — (2) Compt. rend. LVIII, 981; J. pharm. [3] XLV, 465. — (3) Jahresber. f. 1863, 152. — (4) J. pharm. [3] XLVI, 252.

Schwefelsäure.

bad) das Verfahren von Bussy und Buignet abermals kritisirt und als Beleg für die Richtigkeit Seiner Vermuthung, die Arsensäure könne durch die Einwirkung des Ammoniaks wieder reducirt werden, angeführt, dafs Ihm bei der bis zur Trockne fortgesetzten Destillation einer arsenhaltigen, mit Salpetersäure oxydirten und hierauf mit schwefels. Ammoniak versetzten Schwefelsäure der mittlerere Antheil des Destillates (nicht die ersten und letzten, vier Fünftel des Ganzen betragenden) im Marsh'schen Apparate eine Spur von Arsen gegeben habe. Zur Darstellung einer vollkommen reinen Säure empfiehlt Blondlot jetzt, in die rohe in einer Porcellanschale nahe zu ihrem Siedepunkte erhitzte Säure Kupferstreifen so lange einzutauchen, bis sie Indiglösung nicht mehr entfärbt, und die geklärte, von dem gebildeten braunschwarzen Sediment abgegossene Säure mit einem geringen Ueberschufs von Mangansuperoxyd (8 bis 10 Grm. auf 1 Kilogrm. Säure) zu erhitzen und mit demselben zu destilliren. Bussy und Buignet (1) erhielten dagegen bei Anwendung eines grofsen Ueberschusses von schwefels. Ammoniak (100 Grm. Schwefelsäure mit einem Gehalt von 0,1 Grm. arseniger Säure wurden mit 10 Tropfen Salpetersäure bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe und nach der Abkühlung mit 5 Grm. schwefels. Ammoniak bis zum Aufhören der Gasentwickelung erhitzt und neun Zehntel der Säure abdestillirt) ein völlig arsenfreies Destillat. Im Rückstand war, wie das Verhalten zu Silberlösung und zu übermangans. Kali zeigte, nur Arsensäure enthalten. Bussy und Buignet vermuthen, dafs in Blondlot's Versuch Ueberspritzen stattgefunden habe.

F. Maxwell Lyte (2) empfiehlt, die Schwefelsäure zur Abscheidung der Oxyde des Stickstoffs mit 0,25 bis 0,5 pC. krystallisirter Oxalsäure in einer Porcellanschale

(1) J. pharm. [3] XLVI, 257. — (2) Chem. News IX, 98; Chem. Centr. 1864, 688.

unter Umrühren bis zur vollständigen Zersetzung der Oxalsäure zu erhitzen und die wieder auf 100° abgekühlte Säure zur Beseitigung des Arsengehaltes nach Zusatz von so viel einer Auflösung von zweifach-chroms. Kali in Schwefelsäure (oder auch feingepulvertem Salz), dafs sie gelb gefärbt erscheint, zu destilliren.

Wasserstoffschwefel.

Schönbein (1) hat folgende Eigenschaft des Wasserstoffschwefels beschrieben. Tröpfelt man in Wasser, welches durch Indigolösung bis zur Undurchsichtigkeit gebläut und mit Salzsäure angesäuert ist, einige Tropfen einer Auflösung von Mehrfach-Schwefelkalium, so entfärbt sich die Mischung und liefert nach dem Filtriren eine klare farblose Flüssigkeit, welche sich nach einiger Zeit auch bei völligem Luftabschlufs unter Abscheidung von Schwefel (durch Zersetzung des Wasserstoffschwefels) wieder bläut. Ozon und alle Ozonide, auch Platinmohr und die Platinmetalle im feinzertheilten Zustand überhaupt bläuen die farblose Flüssigkeit augenblicklich; ebenso feingepulverte Holzkohle, alkalische Laugen, manche Metallsalze, wie schwefels. Kobalt, -Nickel und -Manganoxydul, ferner Phosphorsäure und Arsensäure. Schwefelsäure und Salpetersäure zeigen nur schwache, Kieselsäure und Salzsäure keine Wirkung. Auch stark verdünntes Wasserstoffsuperoxyd bläut die Flüssigkeit nur wenig, auf Zusatz von schwefels. Eisenoxydul aber sogleich intensiv. Schönbein ist der Ansicht, dafs die Wirkung der meisten, wenn nicht aller dieser Substanzen eine rein chemische und dafs demnach die von Thenard angenommene Analogie im Verhalten des Wasserstoffschwefels und des Wasserstoffsuperoxydes nur eine scheinbare ist.

Selen.

Nach Rathke und Zschiesche (2) wird Selen nicht nur von den schwefligs. Salzen der Alkalien, son-

(1) J. pr. Chem. XCII, 145; Bull. soc. chim. [2] II, 486; Instit. 1864, 399; J. pharm. [3] XLVI, 311. — (2) In der S. 143 angef. Abhandl.

dern auch von schwefligs. Magnesia reichlich gelöst. 365 Th. schwefligs. Kali nehmen 102 Th., 360 Th. schwefligs. Magnesia ($MgO, SO_2 + 3HO$) 116 Th. Selen auf. Schwefligs. Baryt, auch wenn er in schwefliger Säure gelöst ist, besitzt kein Lösungsvermögen für Selen.

Jod.

G. C. Wittstein (1) beobachtete das Freiwerden von Jod in dem (in Flaschen aufbewahrten) Wasser der Adelheidsquelle zu Heilbrunn. Er schreibt dasselbe der Einwirkung von Kohlensäure und Luft auf Jodnatrium oder vielleicht vorhandenem Jodammonium zu.

Jodsäure.

Mischt man eine alkoholische Jodlösung langsam und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung mit einer concentrirten wässerigen Lösung von unterchlorigs. Kalk im Ueberschufs, so geht, wie W. Flight (2) beobachtet hat, die ganze Menge des Jods nach der Gleichung $5(CaO, ClO) + 2J + 2HO = 2(CaO, JO_5) + 3CaCl + 2HCl$ in Jodsäure über, welche sich unter Entfärbung der Flüssigkeit als Kalksalz (3) abscheidet. Wird die Temperaturerhöhung nicht vermieden, so bleibt ein beträchtlicher Theil des Jods als Chlorjod gelöst. Jodal, dessen Bildung nach Analogie (4) erwartet wurde, entsteht in beiden Fällen nicht. Flight hält diese Reaction, unter Anwendung von unterchlorigs. Baryt, zur Darstellung von reiner Jodsäure für geeignet.

Brom.

Zur Darstellung einer völlig reinen wässerigen Bromwasserstoffsäure leitet A. Kekulé (5) das durch langsames Zufließenlassen von Wasser zu Dreifach-Bromphos-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 180; Chem. Centr. 1864, 1069. — (2) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XXIII, 250. — (3) Für den aus Wasser krystallisirten jods. Kalk fand Flight die von Millon (Berzelius' Jahresber. XXIV, 176) und Marignac (Jahresber. f. 1857, 125) aufgestellte Formel $CaO, JO_5 + 6HO$ bestätigt. Rammelsberg hatte (Berzelius' Jahresber. XIX, 288 und Rammelsberg's Supplement zur krystallograph. Chemie 1857, S. 71) nur 5 Aeq. Wasser gefunden. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 580. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 14; Chem. Centr. 1864, 861.

phor entwickelte Gas bis zur Sättigung in Wasser oder wässerige Bromwasserstoffsäure und erhitzt diese noch viel Bromphosphor enthaltende Lösung abermals, um das Gas durch reines Wasser oder verdünnte reine Bromwasserstoffsäure zu absorbiren. Kekulé hat einen zu dieser und ähnlichen Destillationen geeigneten einfachen Apparat beschrieben.

Brommetalle.

Henner und Hohenhauser (1) finden das von Klein (2) beschriebene Verfahren zur Darstellung von Brommetallen in gröfserem Mafsstabe nicht geeignet. Sie empfehlen, Brom direct in schwach überschüssigem Baryt- (3) oder Kalkhydrat zu lösen, die klare Flüssigkeit bis zur Krystallbildung zu verdampfen, die (durch Glühen mit Kohle in Brommetalle zu verwandelnden) broms. Salze mit 90 pC. Alkohol zu fällen und nach der Destillation der alkoholischen Lösung den Rückstand zur Krystallisation zu verdunsten. Bromkalium wird am leichtesten aus dem Baryumsalz durch Fällen mit schwefels. Kali erhalten.

Stickstoff. Chlorphosphorstickstoff und Zersetzungsproducte desselben.

J. H. Gladstone (4) hat in Gemeinschaft mit J. D. Holmes den Chlorphosphorstickstoff und dessen früher (5) von Ihm beschriebene Zersetzungsproducte, die Deutostickstoffphosphorsäure und die Stickstoffphosphorsäure, einer abermaligen Untersuchung unterworfen, in der Absicht, die Zulässigkeit der von Laurent (6), Gerhardt (7) und Schiff (8) für diese Verbindungen vorgeschlagenen Formeln zu prüfen. Es hat sich dabei die Richtigkeit von Laurent's Ansichten und die wahrschein-

(1) Aus Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie 1864, 45 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 360. — (2) Jahresber. f. 1863, 155. — (3) Barythydrat ist jetzt ein wohlfeiler Handelsartikel. — (4) Chem. Soc. J. [2] II, 225; Chem. News IX, 260; im Ausz. J. pr. Chem. XCIV, 340; Ann. ch. phys. [4] III, 465; Bull. soc. chim. [2] III, 118. — (5) Jahresber. f. 1850, 282, 286. — (6) Jahresber. f. 1850, 286. — (7) Ebendaselbst. — (8) Jahresber. f. 1857, 104.

Chlorphosphorstickstoff und Zersetzungsproducte desselben.

liche Identität der Deutostickstoffphosphorsäure mit der Phosphaminsäure ergeben. — Bezüglich des Chlorphosphorstickstoffs gelang es Gladstone und Holmes nicht, eine ausgiebigere Methode als die bis jetzt bekannten (Einwirkung von Ammoniak auf Fünffach-Chlorphosphor oder Erhitzen des letzteren mit Salmiak) aufzufinden. Leichter (nicht reichlicher) wird derselbe erhalten durch Erhitzen von Fünffach-Chlorphosphor mit weifsem Präcipitat (Dimercurammoniumchlorid), Behandeln des Productes mit Wasser, welches Quecksilberchlorid und Chlorammonium aufnimmt, und Digeriren des wieder getrockneten Rückstandes mit Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, welche den Chlorphosphorstickstoff lösen und Chlorophosphamid zurücklassen. Die Lösungen liefern durch Verdunsten rhombische Krystalle vom spec. Gew. 1,98 und dem spec. Brechungsvermögen 0,316 (das aus der Zusammensetzung berechnete ist = 0,332), deren Krystallformen W. H. Miller ausführlich beschrieben hat. Die Zusammensetzung derselben fanden Gladstone und Holmes jetzt mit der von Laurent vorgeschlagenen Formel $PNCl_2$ übereinstimmend (es wurden erhalten P 25,96-26,44 pC., N 11,73 pC., Cl 60,72-61,15 pC.; die Formel $PNCl_2$ verlangt P 26,72 pC., N 12,07 pC., Cl 61,21 pC.; die ältere Formel $P_3N_2Cl_5$ P 31,15 pC., N 9,38 pC., Cl 59,46 pC.); die Dampfdichte, welche sich im Mittel von zwei Bestimmungen = 12,21 ergab, führt jedoch zur Verdreifachung derselben = $P_3N_3Cl_6$ (berechnete Dichte für eine Condensation auf 4 Vol. = 12,10). Gladstone und Holmes halten es jetzt noch nicht für möglich, eine rationelle Formel des Chlorphosphorstickstoffs oder eine Gleichung für dessen Bildung aufzustellen; er scheine in allen Fällen nur ein secundäres Product zu sein. — *Deutostickstoffphosphorsäure* erhielten Gladstone und Holmes theils durch Zersetzung des Chlorphosphorstickstoffs mit einer alkoholischen Kalilösung, als Alkalisalz und gemengt mit dem gebildeten alkalischen Chlormetall, theils und zwar

Chlorphosphorstickstoff und Zersetzungsproducte desselben.

reichlicher durch vorsichtige Behandlung von Phosphoroxychlorid mit trockenem Ammoniakgas, indem Sie Temperaturerhöhung vermieden und die Einwirkung unterbrachen, sobald das Oxychlorid in eine feste weifse Masse verwandelt war. Diese ist in Wasser vollkommen löslich (1). Aus der Lösung, welche Deutostickstoffphosphorsäure und Salzsäure, beide zum Theil an Ammoniak gebunden, enthält, können nach genauem Neutralisiren mit Ammoniak durch Doppelzersetzung verschiedene unlösliche oder schwerlösliche Deutostickstoffphosphate gefällt werden. Zur Feststellung der Formel der Deutostickstoffphosphorsäure (über welche die Abhandlung keine weiteren Angaben enthält) haben Gladstone und Holmes einige ihrer Salze untersucht. *Deutostickstoffphosphors. Silber* erhielten Sie, mit Chlorsilber gemengt, durch Zersetzung des Chlorphosphorstickstoffs mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak und Fällung der neutralisirten Lösung mit salpeters. Silber. Der Niederschlag wurde zur Analyse mit möglichst wenig Wasser gewaschen, im Vacuum getrocknet, eine bestimmte Menge desselben mit verdünnter Salpetersäure erhitzt und das zurückbleibende Chlorsilber bestimmt; aus dem gelösten deutostickstoffphosphors. Silber wurde der Silbergehalt durch Salzsäure gefällt und die Deutostickstoffphosphorsäure durch längeres Kochen mit Säuren in Ammoniak und dreibasische Phosphorsäure zersetzt. Die analytischen Resultate führten zu der Formel $P_2N_2H_4Ag_2\Theta_5$. — Das *Zinksalz*, $P_2N_2H_4Zn_2\Theta_5$, und das *Baryumsalz*, $P_2N_2H_4Ba_2\Theta_5$, werden als gelatinöse Niederschläge erhalten, die nach

(1) Durch vollständige Sättigung des Phosphoroxychlorides mit Ammoniak hatte Schiff (Jahresber. f. 1857, 98) das unlösliche Triphosphamid erhalten. — Nach dem von Schiff für die Darstellung der Phosphaminsäure gegebenen Verfahren erhielten Gladstone und Holmes die Deutostickstoffphosphorsäure zwar ebenfalls reichlich, jedoch nicht frei von Metaphosphorsäure und vielleicht noch anderen Säuren. Sie vermuthen hierin den Grund der abweichenden, von Schiff erhaltenen analytischen Resultate.

dem Trocknen weifse Pulver bilden. Die Flüssigkeit, aus welcher diese deutostickstoffphosphors. Salze gefällt worden sind, liefert beim Erhitzen neue Niederschläge von stickstoffphosphors. Salz. Gladstone und Holmes legen der Deutostickstoffphosphorsäure die Formel $P_2N_2H_6\Theta_5$ bei und bezeichnen sie mit Laurent als *Pyrophosphodiaminsäure*. Ihre Bildung erfolgt nach den Gleichungen : $2P_3N_3Cl_6 + 15H_2\Theta = 3(P_2N_2H_6\Theta_5) + 12HCl$. – $P_2\Theta_5 + 2NH_3 = P_2N_2H_6\Theta_5$. – $2P\Theta Cl_3 + 2NH_3 + 3H_2\Theta = P_2N_2H_6\Theta_5 + 6HCl$. — *Stickstoffphosphorsäure* entsteht beim Erhitzen von Lösungen der freien Pyrophosphodiaminsäure, wobei jedoch in Folge weiter gehender Zersetzung leicht phosphors. Ammoniak gebildet wird. Rein werden die in verdünnten Säuren unlöslichen Salze erhalten, indem man ein pyrophosphodiamins. Alkalisalz mit der überschüssigen sauren Lösung des entsprechenden Metallsalzes erhitzt. Das *Eisenoxydsalz* ist sehr hygroscopisch; bei 100° getrocknet hat es die Formel $P_2NH_2Fe_2\Theta_6, H_2\Theta$. Das *Zinksalz*, $P_2NH_2Zn_3\Theta_6$, und das *Baryumsalz*, $P_2NH_2Ba_3\Theta_6$, bilden weifse körnige Pulver; für das auf dieselbe Weise dargestellte *Kupfersalz* leiten Gladstone und Holmes aus Ihren früheren Analysen die Formel $P_2NH_2Cu_3\Theta_6, H_2\Theta$ ab. Die freie Säure, für welche Dieselben den Namen *Pyrophosphaminsäure* adoptiren, ist demnach dreibasisch und hat die Formel $P_2NH_5\Theta_6$. Ihre Bildung aus der Pyrophosphodiaminsäure erfolgt nach den Gleichungen : $P_2N_2H_6\Theta_5 + H_2\Theta = P_2NH_5\Theta_6 + NH_3$. – $P_2N_2H_4M_2\Theta_5 + MCl + H_2\Theta = P_2NH_2M_3\Theta_6 + NH_4Cl$.

Chlorphosphorstickstoff und Zersetzungsproducte desselben.

Durch die Widersprüche in den Angaben Schönbein's (1) und Meifsner's (2) über die Bildung des salpetrigs. Ammoniaks veranlafst, hat Zabelin (3) neue Versuche über denselben Gegenstand unternommen, haupt-

Salpetrige Säure.

(1) Jahresber. f. 1861, 153, 156; f. 1862, 94 ff. — (2) Jahresber. f. 1863, 129. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 54.

Salpetrige Säure.

sächlich in der Absicht, die von anderer Seite in Anwendung gebrachten Methoden zur Nachweisung des Ammoniaks in thierischen Secreten zu prüfen. Wir entnehmen der hierauf bezüglichen Abhandlung nur die folgenden experimentalen Ergebnisse. Bei der Wiederholung von Schönbein's Fundamentalversuch fand Zabelin, als Er Phosphor in 6 Liter fassenden Glasballons mit Wasser zur Hälfte übergofs und in dem lufthaltenden Raum benetzte Leinwand aufhängte, nach einiger Zeit das die Leinwand tränkende Wasser sauer (auch bei abgeändertem Verfahren fand Zabelin diese von Schönbein's Beobachtung abweichende Thatsache bestätigt) und Spuren von salpetriger Säure und Ammoniak, aber kein Wasserstoffsuperoxyd enthaltend. Das von dem Phosphor abgegossene saure Wasser bläute sich mit Jodkaliumstärkekleister erst nach einiger Zeit, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure aber sogleich intensiv. Wurden aus dieser sauren Flüssigkeit die Säuren des Phosphors durch Barytwasser gefällt, so gab das neutrale Filtrat auf Zusatz von Schwefelsäure und Jodkalium erst nach einigen Stunden eine Ausscheidung von Jod; die Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd trat noch später und schwächer ein. Die Flüssigkeit enthielt demnach mehr salpetrige Säure als Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniak konnte darin nicht nachgewiesen werden. Zabelin betrachtet jedoch dieses Ergebnifs keineswegs als Norm für den Vorgang; Er ist der Ansicht, dafs geringfügige Aenderungen in den äufseren Bedingungen des Versuchs den Erfolg wesentlich modificiren können. — Bei der Verbrennung von ammoniakfreiem Leuchtgas reagirten die verdichteten Verbrennungsproducte stets sauer; die ersten Antheile waren schwach gelblich gefärbt und bläuten sich mit verdünnter Schwefelsäure und Jodkaliumstärkekleister augenblicklich; die späteren nahmen in Folge unvollständiger und von Rufsen begleiteter Verbrennung eine dunklere Farbe an und gaben erst nach einiger Zeit, die letzten nach mehreren Stunden, die Reaction der salpetri-

Salpetrige Säure.

gen Säure. In diesen gefärbten Condensationswassern liefs sich nach eintägiger Aufbewahrung nur noch wenig und nach mehreren Tagen keine salpetrige Säure mehr nachweisen; die Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd wurde bei allen Proben nur nach längerer Zeit und von geringer Intensität erhalten (auf die Bildung von Ammoniak nahm Zabelin bei diesem Versuch keine Rücksicht). Auch bei der Verbrennung von Weingeist färbte sich das Destillat allmälig gelblich, reagirte jedoch stets neutral. Die ersten Antheile gaben eine starke, die letzten nur eine schwache Reaction auf salpetrige Säure; in den ersten war kein Ammoniak enthalten, in den letzten fand sich dasselbe reichlich; Wasserstoffsuperoxyd wurde nur in den ersten Antheilen in geringer Menge nachgewiesen. Nach mehrtägiger Aufbewahrung zeigten die gefärbten Destillate dasselbe Verhalten wie jene des Leuchtgases. Bei der Verbrennung von Wasserstoff wurde immer ein farbloses, reichlich salpetrige Säure, aber nur Spuren von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd enthaltendes Destillat gewonnen, das sich auch bei mehrtägiger Aufbewahrung nicht veränderte. Zabelin kommt hiernach zu dem, Beobachtungen anderer Forscher (1) bestätigenden Schlufs, dafs die Anwesenheit gewisser organischer Substanzen die Abscheidung des Jodes durch salpetrige Säure hindert, welche Eigenschaft Er durch besondere Versuche für Leinwand, Filtrirpapier, für manchen Speichel und für die gelblichen Destillate selbst feststellte. Bei längerer Einwirkung verschwindet die salpetrige Säure zuletzt völlig, ohne dafs in der Flüssigkeit Salpetersäure nachweisbar wäre. — Das allgemeine Ergebnifs von Zabelin's Versuchen ist demnach, dafs bei Verbrennungen nur Spuren von Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden, dafs Ammoniak und salpetrige Säure gleichzeitig auftreten können, sich aber nicht nothwendig gleichzeitig

(1) Vgl. diesen Bericht bei Harn.

Salpetrige Säure.

bilden müssen, und dafs insbesondere, solange die Verbrennung eine ganz vollständige ist, kein Ammoniak entsteht. — Zabelin hat ferner die Bildung des salpetrigs. Ammoniaks durch Verdunstung constatirt, wozu Ihm Versuche von Thiry die nächste Veranlassung boten. Thiry (1) hatte beobachtet, dafs die aus Blut oder Harn im luftverdünnten Raum bei gewöhnlicher Temperatur entwickelten Gase kein Ammoniak enthalten, dafs dagegen schon bei 50°, leichter bei 60-70° Ammoniak bemerkbar wird, wenn man das Zutretenlassen von frischer Luft und das Auspumpen öfter wiederholt. Thiry folgerte hieraus, dafs das Ammoniak in Form einer erst in der Wärme zersetzbaren Verbindung (als milchs. Ammoniak) vorhanden sei. Zabelin überzeugte sich bei Wiederholung dieser Versuche mit dem von Thiry beschriebenen Apparat (ein gröfserer Kolben war durch Glasröhren luftdicht mit einem Condensationskölbchen und dieses mit einem Gefäfs, welches das Nefsler'sche Reagens (2) enthielt, verbunden, letzteres communicirte mit der Luftpumpe; in den Kolben konnten während des Versuchs Gase eingeleitet werden), dafs atmosphärische, von ihrem Ammoniakgehalt vorläufig befreite Luft weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur auch nach oft wiederholtem Auspumpen Ammoniakreaction giebt. Ebenso war mit destillirtem Wasser, und mit Regen- und Brunnenwasser eine merkliche Bildung von salpetrigs. Ammoniak nicht zu beobachten (geringe Spuren desselben waren in diesen Wassern enthalten). Wurde dagegen eine stickstofffreie organische Substanz (Leinwand, Filtrirpapier) mit Wasser befeuchtet in den Kolben gegeben, so fand bei 60-70° (nicht bei gewöhnlicher Temperatur) eine erhebliche Ammoniakentwickelung statt, wenn das Auspumpen und der Luftzutritt öfter erneuert würden; das im Kolben rückständige Wasser zeigte die Reaction der sal-

(1) Zeitschr. für rationelle Medicin [3] XVII, 166 (1863). — (2) Jahresber. f. 1856, 410.

Salpetrige Säure.

petrigen Säure zwar schwach, aber in viel kürzerer Zeit als das in der Kälte mit jenen Substanzen in Berührung gebliebene Wasser. Trockene organische Substanzen gaben in dem Apparate kein Ammoniak aus; eben so wenig wurde Ammoniak erhalten, wenn die atmosphärische Luft continuirlich unter gewöhnlichem Druck durch den Apparat strömte, oder wenn sie durch reines Wasserstoffgas ersetzt wurde. Zabelin schliefst demnach, dafs sich das salpetrigs. Ammoniak bei diesem Versuch aus Wasser und dem Stickstoff der Luft bildet, und dafs plötzlicher Zutritt von Stickstoff in den erwärmten Apparat und eine starke, durch den Zug der Luftpumpe unterhaltene Wasserverdunstung, nebst der Anwesenheit organischer Substanzen, für diese Bildung die günstigsten Bedingungen sind; Er betrachtet es als zweifellos, dafs auch das von Thiry beobachtete Ammoniak erst unter dem Einflufs der organischen Substanzen des Blutes und Harns in derselben Weise neugebildet war.

Verbindungen von salpetrigerSäure und Untersalpetersäure mit Schwefelsäure.

Bezüglich der Verbindung, welche sich bei der Einwirkung von Untersalpetersäure auf wasserfreie Schwefelsäure bildet, hat R. Weber (1) zur Ergänzung Seiner früheren Notiz (2) noch Folgendes mitgetheilt. Die Dämpfe der Untersalpetersäure werden von wasserfreier Schwefelsäure mit Begierde absorbirt; mäfsigt man die erste heftige Einwirkung durch langsames Zuleiten der Untersalpetersäuredämpfe und Abkühlung der Schwefelsäure, und setzt man das Zuleiten unter schliefslichem gelindem Erwärmen bis zur Sättigung fort, so erhält man eine weifse, krystallinische, in gelinder Wärme unzersetzt schmelzbare Masse, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $2 SO_3, NO_4$ entspricht (gefunden SO_3 66,03 - 66,49 pC., an Eisenoxydul übertragbarer Sauerstoff 10,5 - 10,6 pC.; berechnet SO_3 63,53 pC., O 12,7 pC). Weber vermuthet, dafs dieser

(1) Pogg. Ann. CXXIII, 337; Chem. Centr. 1865, 70. — (2) Jahresber. f. 1862, 94.

Verbindungen von salpetriger Säure und Untersalpetersäure mit Schwefelsäure.

Körper eine Mischung gleicher Aequivalente der Verbindungen $2SO_3, NO_3$ und $2SO_3, NO_5$ ist. In höherer Temperatur zersetzt er sich unter gleichzeitiger Entwickelung von Sauerstoff und wenig Untersalpetersäure. Unterbricht man das Erhitzen, sobald kein Sauerstoff mehr entbunden wird, so bleibt eine der vorigen ähnliche, harte, krystallinische, in der Wärme zu einer gelben Flüssigkeit schmelzbare, sehr hygroscopische Substanz zurück, welche durch Wasser unter Entwickelung von Stickoxyd zersetzt wird, wonach die Lösung Schwefelsäure und Salpetersäure enthält. Weber leitet aus Seinen analytischen Resultaten für diese Verbindung die Formel $2SO_3 + NO_3$ ab (gefunden SO_3 72,11 - 72,72 pC., oxydirender Sauerstoff 7,1 pC.; berechnet SO_3 67,84 pC., O 6,8 pC.); sie ist demnach mit der von de la Provostaye (1) und von Brüning (2) auf anderem Wege erhaltenen identisch.

Für die Bleikammerkrystalle, erhalten durch Einwirkung von trockener schwefliger Säure auf rauchende Salpetersäure, hatte R. Weber (3) die Formel $SO_3, NO_3 + SO_3, HO$ gefunden; Weltzien (4) für die aus Untersalpetersäure und concentrirter Schwefelsäure dargestellte Verbindung die Zusammensetzung $S_6N_2H_4O_{30}$; A. Müller (5) kam für diese letztere zu der Formel $SO_3, NO_4 + SO_3, HO$. Weber (6) hat nun zur Entscheidung der Frage, ob die aus Untersalpetersäure und Schwefelsäure erzeugten Krystalle salpetrige oder Untersalpetersäure enthalten, auch diese nach der früher von Ihm angewandten Methode untersucht (wobei Er insbesondere auf die Bestimmung des oxydirenden Sauerstoffs Gewicht legte) und annähernd Seiner oben angeführten Formel entsprechend zusammengesetzt gefunden. Er betrachtet hiernach jene abweichenden

(1) Berzelius' Jahresber. XXI, 47. — (2) Jahresber. f. 1856, 306. — (3) Jahresber. f. 1862, 93. — (4) Jahresber. f. 1860, 106. — (5) Jahresber. f. 1862, 93. — (6) In der S. 157 angef. Abhandl.; ferner Chem. Centr. 1865, 92.

Resultate als auf den befolgten analytischen Methoden beruhend.

Chlorsalpetrige Säure. Verbindungen derselben.

Eine Verbindung von chlorsalpetriger Säure mit Schwefelsäure wird nach R. Weber (1) erhalten, indem man die durch Erhitzen von Königswasser entwickelten und durch Chlorcalcium getrockneten Dämpfe unter Vermeidung des Zutritts der atmosphärischen Feuchtigkeit bis zur Sättigung zu wasserfreier Schwefelsäure leitet. Die Einwirkung ist im Anfang durch Abkühlung der Schwefelsäure zu mäfsigen, später durch gelindes Erwärmen zu unterstützen. Die Verbindung, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $2SO_3$, NO_2Cl entspricht (gefunden SO_3 56,45-57,49 pC.; Cl 21,60-22,04 pC.; berechnet SO_3 55,04 pC.; Cl 24,32 pC.), ist weifs, blätterig-krystallinisch, der Stearinsäure ähnlich; bei gelindem Erhitzen schmilzt sie ohne sich zu färben, in höherer Temperatur färbt sie sich gelb und destillirt unter Zersetzung; die Zersetzungsproducte vereinigen sich in der Vorlage wieder. Durch Wasser wird sie in Schwefelsäure, Salzsäure und die Zersetzungsproducte der salpetrigen Säure zerlegt. In destillirter Schwefelsäure löst sie sich unter Entwickelung von Salzsäuregas; beim Erhitzen der Lösung destillirt eine Flüssigkeit, welche wesentlich aus Chlorschwefelsäurehydrat ($2SO_3$, HCl) besteht; der nach längerem Erhitzen bleibende Rückstand enthält keine Salzsäure mehr. In dem Hydrate $2SO_3$, HO löst sich die Verbindung anscheinend unzersetzt; auch werden von diesem Hydrate die Dämpfe der chlorsalpetrigen Säure reichlich absorbirt, Krystalle scheiden sich jedoch aus der hierbei gebildeten gelbrothen öligen Flüssigkeit nicht ab. Es ist demnach die Existenz eines Hydrates der genannten Verbindung nicht wahrscheinlich.

(1) Pogg. Ann. CXXIII, 338; Berl. Acad. Ber. 1864, 377; J. pr. Chem. XCIII, 249; Chem. Centr. 1865, 70; Bull. soc. chim. [2] III, 178.

R. Weber (1) hat ferner eine nach der Formel $SbCl_5$, NO_2Cl zusammengesetzte Verbindung von chlorsalpetriger Säure mit Fünffach-Chlorantimon nach derselben Methode wie die im vorjährigen Berichte S. 165 angeführten Verbindungen dargestellt. Dieselbe bildet ein trockenes schwefelgelbes, sehr hygroscopisches Pulver; beim Erhitzen verdampft sie ohne vorher zu schmelzen und unter Zurücklassung von wenig Antimonsäure. Das verdichtete Destillat erstarrt nach vollständigem Erkalten krystallinisch. Durch reines Wasser wird sie zerlegt, in weinsäurehaltigem löst sie sich ohne Trübung. — Weber hat weiter, in Folge der von den Seinigen abweichenden Formeln, welche Hampe (2) für einige Verbindungen von chlorsalpetriger Säure mit Chlormetallen aufstellte, die im vorjährigen Berichte S. 165 angeführte Zinnverbindung nochmals untersucht und Seine Formel $SnCl_2$, NO_2Cl bestätigt gefunden.

Salpetersäure. Salpeterbildung.

E. Millon (3) hat weitere, auf Salpeterbildung bezügliche Mittheilungen gemacht, in welchen Er über (in Algier ausgeführte) synthetische Versuche berichtet, die Seine früher aufgestellte Hypothese (4) unterstützen. Insbesondere hat Er gefunden, dafs organische Substanzen erst mit der Verwandlung in humusartige Materie die Fähigkeit erlangen, die Verbrennung des Ammoniaks (welches Millon als die einzige Quelle des Stickstoffs der Salpetersäure betrachtet) einzuleiten; vor diesem Stadium hemmen sie die Salpetersäurebildung, wie grünes Reisig ein Feuer zum Verlöschen bringt. Millon füllte zur künstlichen Erzeugung von Salpeter Behälter, welche 0,5 Meter hoch, 0,35 Meter breit und 0,22 Meter tief waren, mit einer Mischung von 20 Th. Ackererde, 4 Th. Asche und 3 Th. Düngererde (Terreau), und liefs zur Be-

(1) Pogg. Ann. CXXIII, 347; Chem. Centr. 1865, 107. — (2) Jahresber. f. 1863, 166. — (3) Compt. rend. LIX, 232; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] III, 62; Chem. News X, 82. — (4) Jahresber. f. 1860, 100.

Salpetersäure. Salpeterbildung.

feuchtung der Masse durch eingesenkte, an beiden Enden offene Thonröhren Wasser von unten zutreten. Nach wenigen Tagen, wenn der obere Antheil trocken geworden war, zeigte die oberflächliche Schicht einen zuweilen bis zu 4,50 pC. steigenden Gehalt an salpeters. Kali. Der ganze Inhalt eines dieser Gefäfse, in drei Schichten von gleicher Dicke getheilt, ergab im oberen Antheil 0,480 pC., im mittleren 0,141 pC., im untersten 0,009 pC. Salpeter. Noch auffallender war diese Capillaritätswirkung an einzelnen der eingesenkten Thonröhren bemerkbar, an deren freien Enden krystallinische Salzmassen, die bis zu 83 pC. Salpeter enthielten, auswitterten. — Millon deutet noch an, welche Principien sich aus Seinen Versuchen für die künstliche Salpetererzeugung ergeben und wie organischer Detritus bei derselben zu verwenden ist.

Auch Boussingault (1) hat Seine, im Wesentlichen mit denen Millon's übereinstimmenden Ansichten über Salpeterbildung dargelegt. Er betrachtet diese als einen an der Erdoberfläche ganz allgemein überall in derselben Weise stattfindenden Vorgang und als wesentliche Bedingung derselben neben der Gegenwart von Basen die Anwesenheit huminsäureähnlicher, stickstoffhaltiger organischer Substanzen, welche bei ihrer langsamen Verbrennung die Oxydation sowohl ihres eigenen, wie eines kleinen Theils des atmosphärischen Stickstoffs veranlassen. Je intensiver der Verwesungsprocefs der organischen Materie ist, um so reichlicher findet die Salpetersäurebildung statt, und hieraus erklärt sich die Intensität derselben in tropischen Gegenden. Boussingault erörtert noch, unter Anführung von Belegen, dafs alle Salpeter producirenden Landstriche auch von ungewöhnlicher Fruchtbarkeit sind und dafs in der Nähe solcher Gegen-

(1) Compt. rend. LIX, 218; im Ausz. Instit. 1864, 241: Bull. soc. chim. [2] III, 60; Chem. News X, 81.

den bei übrigens gleichbleibender Bodenbeschaffenheit überall da kein Salpeter gebildet wird, wo der Humus fehlt. Er schliefst, dafs auch die Nitrification in der bekannten Memoorahöhle sich in derselben Weise erklären lasse (wenn man eine Zufuhr organischer Substanzen durch das aus den überliegenden Erdschichten einsickernde Wasser annehme) und dafs die Lager von Natronsalpeter in Chili durch den Regen während langer Perioden von ihrer Bildungsstätte ihrem gegenwärtigen Orte zugeführt worden seien. — Dafs Stickstoff und Sauerstoff sich in der Atmosphäre unter verschiedenen Bedingungen direct zu Salpetersäure vereinigen, läfst Boussingault übrigens unbestritten.

Atmosphärische Luft.

E. Chevreul (1) hat Beiträge zur Geschichte der früheren Ansichten über Zusammensetzung und Eigenschaften der atmosphärischen Luft veröffentlicht.

Absorption der Luft durch Kohlenwasserstoffe und Alkohol.

Robinet (2) ermittelte bei Gelegenheit von Versuchen zur Isolirung der aus süfsem Wasser in der Siedehitze abgeschiedenen Gase die Gasmengen, welche aus 100 Vol. der nachstehenden Kohlenwasserstoffe oder flüchtigen Oele beim Sieden sich entwickeln. (Die Gasvolume sind auf die Temperatur + 10° und 0,76 M. Druck reducirt; die Dampftension der Oele ist nicht berücksichtigt.)

	Steinöl	Lavendelöl	Benzol	Terpentinöl
Luft aus 100 Vol.	6,8	6,89	14,0	24,18 Vol.

Dieselben absorbiren an der Luft wieder das gleiche Vol. des entwickelten Gases. Steinöl und wahrscheinlich auch die anderen Oele absorbiren auch Kohlensäure, von der bei + 10° und 0,76 M. Druck 70 Vol. auf 100 Vol. Steinöl gelöst bleiben. Olivenöl entwickelt bei 100° nur wenige Gasblasen. — Aus 100 Vol. lufthaltigem 95 procent.

(1) Compt. rend. LIX, 973; LX, 497. — (2) Compt. rend. LVIII, 608; Instit. 1864, 105; Chem. News IX, 187; Chem. Centr. 1864, 672. Ausführl. J. pharm. [3] XLVI, 11.

Alkohols erhielt Robinet bei längerem Sieden nach Zusatz eines gleichen oder halb so grofsen Volums von luftfreiem Wasser 14,1 CC. Gas, in zwei Versuchen von der Zusammensetzung :

	a.	b.
Luft	78,50	66,67
Kohlensäure	21,50	33,33.

Durch Erhitzen des Alkohols für sich wurden die Gase nur unvollständig ausgetrieben.

Ammoniak.

Bei der Auflösung von gewöhnlichem oder amorphem Phosphor in concentrirter oder auch mit 2 Vol. Wasser verdünnter Salpetersäure bildet sich nach Personne (1) stets Ammoniak in nicht unbeträchtlicher Menge. Arsen und Antimon verhalten sich ganz analog, nur mit dem Unterschied, dafs mit Phosphor mehr Ammoniak als mit Arsen und mit diesem mehr als mit Antimon entsteht.

Eine Lösung von Chlorcalcium in wässerigem Ammoniak absorbirt noch grofse Mengen von Ammoniakgas und giebt dasselbe erst beim Erwärmen wieder ab. W. Weyl (2) hat eine solche gesättigte Lösung, da sie sich unverändert aufbewahren läfst und der Gasstrom bei gelindem Erwärmen sicher regulirt werden kann, zur gelegentlichen Ammoniakentwickelung zweckmäfsig gefunden.

W. Heintz (3) ändert den von A. W. Hofmann (4) angegebenen, bei langsamem Sauerstoffstrom nicht ganz gefahrlosen Versuch zur Verbrennung des Ammoniaks in der Art ab, dafs er ein nach oben gebogenes Glasrohr, aus welchem das Sauerstoffgas strömt, in den zu $^1/_3$ mit siedender Ammoniakflüssigkeit erfüllten Kolben nur wenig in die Mündung des Kolbens eintaucht, bevor das Gas entzündet wird. Nach der Entzündung senkt man

(1) Bull. soc. chim. [2] I, 163; Chem. News IX, 242; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 300. — (2) Pogg. Ann. CXXIII, 362. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 102; Chem. Centr. 1864, 879; J. pharm. [3] XLV, 558; Bull. soc. chim. [2] II, 436. — (4) Jahresber. f. 1860, 111.

Ammoniak.

das Rohr tiefer in den Bauch des Kolbens, wo die Flamme so lange ruhig fortbrennt, als noch genügend Ammoniak entwickelt wird. Auch mittelst des Daniell'schen Hahns läfst sich die Ammoniakflamme herstellen.

B. S. Proctor (1) hat einige auf das Verhalten der wässerigen Ammoniakflüssigkeit zu Salzlösungen bezügliche Beobachtungen mitgetheilt. Eine gesättigte Lösung von kohlens. Kali mischt sich mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit nur dann, wenn das Volum der letzteren mindestens das 30 fache von dem der Kalilösung beträgt; bei kleinerem Verhältnifs senkt sie sich unter Aufnahme von Wasser und Entwickelung von Ammoniak als schwere Schicht zu Boden. Trockenes kohlens. Kali zerfliefst in concentrirtem wässerigem Ammoniak nur langsam und theilweise, ohne sich zu lösen; durch Zusatz von wenig Weingeist wird das Zerfliefsen beschleunigt. Lösungen von kiesels. Natron verhalten sich gegen Ammoniak ähnlich. Einige leichtlösliche Salze, insbesondere kohlens. Natron, schwefels. Natron, weins. Natronkali und chroms. Kali können aus ihrer concentrirten Lösung wie durch Weingeist, so durch Ammoniak krystallinisch gefällt werden.

Ammoniummetalle.

Von der Vorstellung geleitet, dafs in dem Ammonium und den bekannten Metallammoniumverbindungen das vierte Wasserstoff- oder Metallatom eine wesentlich andere Function habe als die drei übrigen, und insbesondere veranlafst durch die Resultate, welche Ihm die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd ergeben hatte (vgl. bei Quecksilber) hat W. Weyl die Darstellung einiger Ammoniummetalle und ihrer Verbindungen durch directe Addition versucht. Es hat sich hierbei gezeigt, dafs sich die Alkalimetalle im freien Zustande unter besonderen Bedingungen direct, die übrigen Metalle nur im Momente

(1) Chem. News IX, 25; Chem. Centr. 1864, 606; Bull. soc. chim. [2] I, 267.

Ammonium-metalle.

des Freiwerdens (durch Doppelzersetzung) mit Ammoniak vereinigen können. Leider sind diese Verbindungen, sofern ihre Existenz einen hohen Druck voraussetzt, einer genauen Untersuchung wenig zugänglich. Weyl stellte zunächst (1) Kalium- und Natriumammonium nach folgendem Verfahren dar. In eine mit drei Biegungen versehene Faraday'sche Röhre bringt man, dem geschlossenen Ende zunächst, Stücke von möglichst oxydfreiem Kalium; die entgegengesetzte Biegung wird mit Chlorsilber, das mit Ammoniak gesättigt worden ist, gefüllt. Erhitzt man hierauf, nach dem Zuschmelzen der Röhre, den das Chlorsilber enthaltenden Schenkel derselben im Chlorcalciumbade, während der andere Theil durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt wird, so schwillt das Kalium in kurzer Zeit an und bedeckt sich mit silberweifsen, aus dem Innern hervortretenden Kugeln, die allmälig eine dunklere Färbung annehmen. Wenn, nach etwa einer Stunde, die ganze Masse verflüssigt ist, so zeigt sie bei senkrecht auffallendem Licht eine kupferrothe, bei schief auffallendem eine messinggelbe, ins Grünliche spielende Farbe; sehr dünne Schichten erscheinen in durchfallendem Lichte blau. Bei dem Erkalten des Chlorsilbers zerfällt die Verbindung in dem Maafse, wie die Ammoniakatmosphäre wieder absorbirt wird; es bleibt hiernach silberweifses, schwammig aufgetriebenes und, von einem geringen Ammoniakgehalt abgesehen, in allen Eigenschaften mit dem reinen Metall identisches Kalium zurück. Durch erneutes Erhitzen des Chlorsilbers läfst sich die Verbindung beliebig wieder regeneriren. Wird die Röhre vor der freiwilligen Zersetzung des Productes geöffnet, so zerfällt dieses mit explosionsartiger Heftigkeit. Aus synthetischen, mit bestimmten Gewichtsmengen angestellten Versuchen erschliefst Weyl

(1) Pogg. Ann. CXXI, 607; Chem. Centr. 1864, 604; Chem. News X, 86; im Ausz. Ann. ch. phys. [4] III, 488; Bull. soc. chim. [2] III, 186; J. pharm. [4] I, 216.

Ammoniummetalle.

für diese Verbindung die Zusammensetzung NH_3K (oder die Molecularformel $2NH_3K$); über ihre Constitution hat Er sich weitere Mittheilung vorbehalten. — Natrium verhält sich, mit dem einzigen Unterschiede, dafs das bei dem Zerfallen der Verbindung zurückbleibende Metall eine matte Oberfläche hat, wie Kalium. Ein aus nahezu gleichen Theilen Natrium und Quecksilber dargestelltes pulveriges Amalgam erschien nach zweistündiger Einwirkung des Ammoniaks zusammenhängend und homogen; es zeigte an den Wandungen der Glasröhren metallischen Glanz und die röthliche Farbe einer kupferreichen Bronze, das Innere der Masse war ziegelroth und glanzlos. Auch dieser Körper, welchen Weyl als Natrium-Ammonium-Amalgam betrachtet, war einige Stunden nach dem Erkalten des Chlorsilbers (in Ammoniak, ein an Quecksilber ärmeres Natriumamalgam und Quecksilber) zerfallen. — Wenn bei den beschriebenen Versuchen das Ammoniak in grofsem Ueberschufs einwirkt, so sind die Erscheinungen, wie Weyl in einer späteren Mittheilung (1) berichtet, andere: die Masse nimmt nach einiger Zeit die tiefblaue Farbe des Wasserstoffammoniums (S. 166) an und verwandelt sich später in eine gelbe Flüssigkeit, die alles Alkalimetall gelöst enthält; bei dem Zerfallen hinterläfst sie einen farblosen krystallinischen Körper, der sich in Wasser unter heftigem Brausen und starker Ammoniakentwickelung löst; näher ist derselbe nicht untersucht. Ein etwas abweichender Erfolg wurde erreicht, als äquivalente Mengen von Ammoniak und Natriumamalgam oder Kalium längere Zeit auf einander einwirkten, Weyl vermuthet, dafs hierbei Tetrametallammonium entstanden sei.

Durch die vorstehenden Beobachtungen veranlafst, hat Weyl (2) auch die Darstellung anderer Ammonium-

(1) Pogg. Ann. CXXIII, 365. — (2) Pogg. Ann. CXXIII, 350; Chem. Centr. 1865, 55.

Ammonium-metalle.

metalle und die des Ammoniums selbst versucht. Flüssiges Ammoniak wirkt auf Metalle (Zink, Quecksilber) selbst bei längerem Contact nicht ein; Verbindungen bilden sich nur dann, wenn das Metall und das Ammoniak im Status nascens zusammentreffen. Weyl füllte zu diesem Zweck den einen Schenkel einer Faraday'schen Röhre von besonderer Form mit Chlorsilber, das in der Röhre selbst mit trockenem Ammoniak gesättigt wurde; in den anderen Schenkel wurde eine Mischung des metallischen Chlorides oder Oxydes mit der äquivalenten Menge von Natrium gegeben und die Röhre an beiden Enden zugeschmolzen. Erhitzt man den das Chlorsilberammoniak enthaltenden Schenkel einer so vorbereiteten Röhre, so wird das entbundene Ammoniak zunächst von dem metallischen Chlorid (Oxyd), und erst nach dessen Sättigung von dem Natrium absorbirt; das gebildete Natriumammonium fliefst über das Metallsalz hin und setzt sich mit demselben ohne erhebliche Temperaturerhöhung um. Wie folgende von Weyl für die Einwirkung des Ammoniaks auf eine Mischung von Natrium und Chlorbarium gegebene Gleichung $2\,NH_3Na + 2\,NH_3BaCl = 2\,NH_3Ba + 2\,NH_3NaCl$ ausdrückt, sind Natriumammoniumchlorid oder -oxyd und das neue Metallammonium die Producte der Umsetzung. Letzteres bildet eine tiefblaue metallglänzende Flüssigkeit. Weyl hat auf diesem Wege *Baryum-*, *Kupfer-*, *Quecksilber-* und *Silberammonium* (aus den Chlorverbindungen) und *Zinkammonium* (aus dem Oxyd) erhalten. Alle diese Ammoniummetalle bilden sich nur bei niederer Temperatur (durch Eintauchen des entsprechenden Schenkels in kaltes Wasser zu erhalten); bei etwas höherer werden die Metallsalze zwar durch das Natriumammonium reducirt, die Ammoniumverbindung entsteht jedoch nicht. Ihre Existenz ist übrigens auch in der Kälte nur eine ephemere; sie zerfallen in der Röhre selbst nach einiger Zeit wieder in Metall (dieses erscheint grau, matt und ohne Zusammenhang) und wenn das Chlorsilber fortwährend erhitzt wird, in flüssiges Ammoniak.

Ammonium-metalle.

Einmal zerfallen lassen sie sich mit Ausnahme des Baryumammoniums nicht regeneriren. — Das *Wasserstoffammonium* ($2\,NH_4$) erhielt Weyl indem Er bei dem angegebenen Verfahren das Metallchlorid durch Ammoniaksalze (NH_4Cl; NH_4O, SO_3; bei einem Versuch mit NH_4O, NO_5 trat heftige Explosion ein) ersetzte. Die Erscheinungen sind ähnlich wie die zuvor beschriebenen, nach vollendeter Umsetzung ist die Röhre von einer blauen, mit überschüssigem Ammoniak gemengten Flüssigkeit erfüllt, welche das Ammonium darstellt. Weyl hat dasselbe auch durch Einwirkung von Kaliumammonium auf Kalihydrat erhalten. Die Zersetzbarkeit des Ammoniums ist noch gröfser als die der oben angeführten Metallverbindungen; es besteht auch bei Abkühlung nur wenige Stunden und zerfällt, wenn die Temperatur 12-14° übersteigt, schon theilweise in Ammoniak und Wasserstoff, bevor die Umsetzung zwischen dem Ammoniaksalz und dem Natriumammonium vollendet ist. Das Ammoniak bleibt hierbei als farblose Flüssigkeit zurück, welche das entstandene Natriumsalz durchtränkt. Mit Quecksilber scheint sich das Ammonium zu verbinden, sofern die blaue Flüssigkeit sich bei dem Contact mit demselben entfärbt; jedoch zeigte sich das (in grofsem Ueberschufs vorhandene) Quecksilber in seinen äufseren Eigenschaften nicht verändert. — *Kaliumammoniumoxyd* bildet sich nach Weyl bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Kalium und Kalihydrat nach der Gleichung : $2\,KH\Theta + 2\,K + 6\,NH_3 = 2\,NH_4 + 2\,[(KNH_3)_2\Theta]$, und wahrscheinlich auch, wenn ein Gemenge von Ammoniak und Luft bei gelinder Wärme (nicht über 100°) über Kalium geleitet wird, als weifse compacte auf dem Bruch Glimmerglanz zeigende Masse. In einer Glasröhre erhitzt verliert es nur wenig Ammoniak und zersetzt sich unter Bildung von Wasser und blaugrünem Kaliumamid. Es ist geruchlos in trockener Luft; an feuchter zerfliefst es unter Ammoniakgeruch. Mit Wasser geschüttelt zerfällt es zu einem weifsen nach einiger

Ammonium-metalle.

Zeit sich lösenden Pulver; die Lösung entwickelt beim Erhitzen grofse Mengen von Ammoniak. — Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorbarium absorbiren unter sehr hohem Druck reichliche Mengen von Ammoniak, geben dasselbe aber an der Luft vollständig wieder ab. — Kalium- und Natriumamid scheinen sich mit den Alkalien verbinden zu können. Leitet man über Kalium ein Gemenge von Sauerstoff und Ammoniak, so bildet sich, wenn das letztere vorwaltet, zuerst nur Kaliumamid und zwar bei einer niedrigeren Temperatur als mit reinem Ammoniakgas. Wird die Menge des Sauerstoffs vermehrt, so entsteht eine Verbindung von Oxyd und Amid, die bei Kalium als tiefblaue, bei Natrium als rubinrothe geschmolzene Masse von der Metallkugel abfliefst. Beide sind im Ammoniakstrom bei 300° noch beständig, beim Ueberleiten von Sauerstoff oder Luft entfärben sie sich und hinterlassen eine weifse Substanz, die Alkalihydrat zu sein scheint. — Wenn überschüssiges flüssiges Ammoniak in einer Faraday'schen Röhre auf Einfach-Schwefelkalium oder -Natrium einwirkt, so verwandeln sich diese in eine orangegelbe Substanz (vorübergehend findet auch hier zuerst Bildung von flüssigem Ammonium statt), die beim Zerfallen einen weifsen noch ammoniakhaltigen Körper zurückläfst. An der Luft giebt dieser Rückstand Ammoniak ab, beim Erwärmen den Geruch des Schwefelammoniums. Weyl vermuthet, dafs die orangegelbe Substanz die Schwefelverbindung eines Mehrfach-, vielleicht des Tetranatriumammoniums ist, gebildet nach der Gleichung : $4 Na_2S + 8 NH_3 = (NNa_4)_2S + 3[(NH_4)_2S]$.

Metalle im Allgemeinen. Legirungen.

A. Matthiefsen (1) hat einige, zum gröfseren Theil aus Seinen eigenen Untersuchungen hervorgegangene allgemeine Gesichtspunkte über die chemische Natur der Metalllegirungen ausführlicher dargelegt und sämmtliche

(1) Rep. 38 Br. Assoc., Reports, 37.

Legirungen. feste, aus zwei Metallen bestehende Legirungen in folgende Gruppen eingereiht. 1) Erstarrte Lösungen (1) eines Metalls in einem andern : Legirungen von Blei und Zinn; Cadmium und Zinn; Zink und Zinn; Blei und Cadmium; Zink und Cadmium. 2) Erstarrte Lösungen eines Metalls in der allotropischen Modification eines andern : Legirungen von Blei und Wismuth; Zinn und Wismuth; Zinn und Kupfer; Zink und Kupfer; Blei und Silber; Zinn und Silber. 3) Erstarrte Lösungen der allotropischen Modification eines Metalls in der allotropischen Modification eines andern : Legirungen von Wismuth und Gold; Wismuth und Silber; Palladium und Silber; Platin und Silber; Gold und Kupfer; Gold und Silber. 4) Chemische Verbindungen : die Zinn-Gold-Legirungen von der Zusammensetzung $AuSn_5$, $AuSn_2$, Au_2Sn. 5) Mischungen zweier Verbindungen : die Zinn-Gold-Legirungen, deren Zusammensetzung zwischen den in 4) gegebenen Gränzwerthen schwankt. 6) Mechanische Gemenge erstarrter Lösungen eines Metalls in einem andern : die Legirungen von Blei und Zink, wenn dieselben mehr als 1,2 pC. Blei oder 1,6 pC. Zink enthalten. 7) Mechanische Gemenge erstarrter Lösungen, in welchen das eine Metall allotropisch modificirt ist : die Legirungen von Zink und Wismuth, wenn dieselben mehr als 14 pC. Zink oder 2,4 pC. Wismuth enthalten. 8) Mechanische Gemenge erstarrter Lösungen, in welchen beide Metalle allotropisch modificirt sind : die meisten Silber-Kupfer-Legirungen.

A. Matthiefsen und C. Vogt (2) haben ausgedehnte experimentale Untersuchungen über den Einflufs der Temperatur auf die electrische Leitfähigkeit der aus

(1) Als erstarrte Lösung (solidified solution) bezeichnet Matthiefsen eine vollkommen innige Mischung zweier Substanzen, wie sie durch mechanische Mittel nicht erreicht werden kann, und für welche das Glas den Typus bietet. — (2) Pogg. Ann. CXXII, 19; Phil. Mag. [4] XXVII, 467.

Legirungen.

zwei oder drei Metallen bestehenden Legirungen veröffentlicht. Indem wir bezüglich der einzelnen Resultate auf die Abhandlung selbst, in welcher auch eine Methode gegeben ist, um die Leitfähigkeit eines reinen Metalls innerhalb gewisser Gränzen aus der des unreinen abzuleiten, verweisen müssen, können wir als allgemeines Ergebnifs nur hervorheben, dafs die früher (1) gefundenen Regelmäfsigkeiten sich bestätigt haben, dafs die Leitfähigkeit der Legirungen mit steigender Temperatur abnimmt (von dieser Regel machen einige Wismuthlegirungen, insbesondere die Legirung Bi_4Pb eine Ausnahme), und dafs der bei steigender Temperatur stattfindende procentische Verlust im Leitvermögen bei keiner Legirung gröfser ist als bei einem der reinen Metalle, woraus sie besteht (2).

Amalgame.

C. Calvert und R. Johnson (3) haben nochmals das Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers und das einiger Amalgame bestimmt. Für das reine flüssige Metall fanden Sie dasselbe = 53,3 (das des Silbers = 1000 gesetzt), wenn Strömungen vermieden wurden; die früher (4) angegebene unrichtige Zahl 677 war in Folge des Nichtbeachtens dieser Fehlerquelle erhalten. Das Quecksilber leitet demnach die Wärme schlechter, als irgend ein anderes Metall. — Für das Leitungsvermögen von festen oder halbflüssigen Amalgamen, in welchen die

(1) Jahresber. f. 1860, 114. — (2) Der Einflufs der Temperatur auf die electrische Leitfähigkeit der reinen Metalle wurde untersucht von Matthiefsen und v. Bose, Pogg. Ann. CXV, 353. — (3) Mémoires de M. M. Crace-Calvert et Richard Johnson (Extraits du Moniteur scientifique-Quesneville 1862-1863), 19. — (4) Jahresber. f. 1858, 111. In den früheren Versuchen waren die Enden (des Metallstabes oder) der eisernen Büchse, welche das Quecksilber enthielt, in zwei, in 4 Centim. Entfernung neben einander stehende Caoutchougefäfse eingefügt, von welchen das eine, als Wärmequelle dienende, heifses Wasser, das andere das zu erwärmende Wasser enthielt; in den neueren Versuchen wurde das Gefäfs mit heifsem Wasser oberhalb des zu erwärmenden disponirt. Das Quecksilberprisma befand sich demnach unterhalb der Wärmequelle.

Amalgame. Menge des Quecksilbers weniger beträgt als die des anderen Metalls, fanden Calvert und Johnson die nachstehenden Werthe. Die Zahlen in der Columne „Berechnet“ sind mittelst der Formel $\frac{Aa + Bb}{100}$ erhalten, in welcher A und B die in 100 Th. des Amalgams enthaltene Menge der einzelnen Metalle, a und b ihr Leitungsvermögen bezeichnet, das des Silbers = 1000 angenommen.

	Gefunden	Berechnet		Gefunden	Berechnet		Gefunden	Berechnet
$HgSn_2$	272,1	254,2	$HgZn_2$	304,1	281,2	$HgBi_2$	67,4	58,6
$HgSn_3$	296,3	288,4	$HgZn_3$	327,6	315,0	$HgBi_3$	81,5	59,2
$HgSn_4$	302,5	311,9	$HgZn_4$	344,9	378,7	$HgBi_4$	79,9	59,6
$HgSn_5$	332,3	329,1	$HgZn_5$	437,3	409,1	$HgBi_5$	73,7	59,9

Für flüssige Amalgame mit überschüssigem Quecksilber ergaben sich nur geringe Abweichungen von dem Leitungsvermögen des reinen Quecksilbers, obschon der Procentgehalt an Zinn von 10,5 bis 22,95, der an Zink von 6,09 bis 13,97, der an Wismuth von 17,55 bis 34,73 variirte.

Verhalten der Metalle zu Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd. Schönbein (1) hat das Verhalten einiger Metalle zu gewöhnlichem und activem Sauerstoff, sowie zu Wasserstoffsuperoxyd untersucht und mehrere Thatsachen constatirt, welche für Seine Ansicht, daſs der Sauerstoff bei der Einwirkung auf oxydirbare Substanzen sich nicht einfach zu denselben addirt, sondern daſs das Endproduct in Folge einer Reihe von Vorgängen entsteht, welche gewöhnlich zusammenzufallen scheinen, neue Beweise liefern. Seine Ergebnisse, die wir hier zusammenfassen, sind im Wesentlichen folgende. Metallisches *Thallium* verändert sich in trockenem Sauerstoff nicht und in absolut trockenem Ozon kaum merklich; bei Gegenwart von wenig Feuchtigkeit überzieht es sich in letzterem sogleich mit einer Hülle von braunem Oxyd (TlO_3). Eine wässerige Lösung von Thalliumoxydul wird beim Durchleiten von ozonisirter Luft in Folge der Bildung von Oxyd gebräunt,

(1) J. pr. Chem. XCIII, 35; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] III, 180.

Verhalten der Metalle zu Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd.

ebenso, obschon langsamer, die Lösung des kohlens. Salzes; auf Salze mit stärkeren Säuren wirkt Ozon nicht ein. Wässerige Lösungen der Uebermangansäure und ihrer Salze oxydiren sowohl das metallische Thallium, als Thalliumoxydul und alle Thalliumoxydulsalze; es entsteht unter gleichzeitiger Fällung von Mangansuperoxyd Thalliumoxyd. Dieselbe oxydirende Wirkung zeigen auch, etwas langsamer, die unterchlorigs. Salze. Thalliumoxyd und Wasserstoffsuperoxyd reduciren sich gegenseitig unter Entwickelung von gewöhnlichem Sauerstoff (1); dem gebildeten Thalliumoxydul bleiben kleine Mengen eines höheren, in Wasser unlöslichen Oxydes von gelber Farbe (vielleicht Tl_2O_3) beigemischt, welche ihm die Fähigkeit ertheilen, Jodkaliumstärkekleister zu bläuen. Metallisches Thallium überzieht sich in Wasserstoffsuperoxyd mit einer braunen Oxydschichte, an welcher später, indem sie sich mit dem Wasserstoffsuperoxyd wieder zu Oxydul und Wasser umsetzt, eine Entwickelung von Sauerstoff stattfindet; kleine Mengen des erwähnten höheren Oxydes bleiben auch hier zurück. Da die Lösung des Thalliumoxyduls durch Wasserstoffsuperoxyd nicht verändert wird, so schliefst Schönbein, dafs nur das metallische Thallium die Eigenschaft habe, den positiven Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxydes in negativen umzuwandeln und sich damit zu vereinigen. Beim Schütteln von Thalliumamalgam mit reinem Wasser und Sauerstoff bildet sich nur Oxydul, Wasserstoffsuperoxyd ist in der Flüssigkeit nicht nachweisbar; bleibt das Amalgam mit wenig Wasser übergossen einer Atmosphäre von Sauerstoff ausgesetzt, so scheiden sich allmälig braune glänzende Schuppen des Oxydes TlO_3 ab. Mit schwefelsäurehaltigem Wasser ge-

(1) Thalliumoxyd ist demnach ein Ozonid, während Kaliumsuperoxyd ein Antozonid ist. Schönbein erblickt in dieser Abweichung der beiden Metalle die Andeutung eines sehr verschiedenen chemischen Characters derselben.

Verhalten der Metalle zu Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd.

schüttelt giebt das Amalgam neben schwefels. Salz auch Wasserstoffsuperoxyd. Schönbein betrachtet das bei diesen Oxydationsprocessen gebildete Oxydul als das Product successiver Umsetzungen, welche sich durch die Gleichungen : I. $Tl + 3HO + 6O = TlO_3 + 3HO_2$; II. $TlO_3 + 3HO_2 = TlO + 2HO + HO_2 + 4O$; III. $Tl + 5HO_2 = TlO + 5HO + 4O$ ausdrücken lassen. 6 Aequiv. Thallium und 15 Aequiv. Wasser nehmen 30 Aequiv. neutralen Sauerstoffs auf, von welchen nur 6 Aequiv. mit dem Thallium verbunden bleiben, während die übrigen 24, abwechselnd als Ozon und Antozon gebunden, schliefslich als neutraler Sauerstoff wieder frei werden. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure ist die Einwirkung des Thalliums auf das Wasserstoffsuperoxyd eine viel schwächere, wefshalb das letztere in diesem Fall noch nachweisbar ist. — Metallisches *Blei* bräunt sich in einer wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd nach einiger Zeit, bedeckt sich dann mit Gasbläschen und bleibt zuletzt mit einer gelblichen Hülle von Oxyd überzogen zurück, welches, sofern es angesäuerten Jodkaliumstärkekleister bläut, kleine Mengen von Superoxyd enthält. Wird feinzertheiltes Blei mit Wasser und Sauerstoff geschüttelt, so bildet sich zuerst weifses Bleioxydhydrat, das sich bei fortgesetztem Schütteln gelblich färbt und dann durch sein Verhalten zu Jodkalium gleichfalls einen Gehalt an Superoxyd verräth; die Flüssigkeit enthält in diesem Fall kein Wasserstoffsuperoxyd. Bleioxyd wird sowohl im wasserfreien Zustand wie als Hydrat durch Wasserstoffsuperoxyd langsam in Superoxyd verwandelt, schneller unter dem Einflufs eines Alkalis; zuletzt katalysiren sich beide Superoxyde (wenn das des Wasserstoffs im Ueberschufs vorhanden ist) wieder, vollständig jedoch nur bei Gegenwart einer Säure, die ein lösliches Bleisalz bildet. Da reines Bleioxydhydrat, mit Sauerstoff und Wasser geschüttelt, keine Spur von Superoxyd erzeugt (wenigstens im Dunkeln; im Sonnenlicht entstehen kleine

Mengen), so nimmt Schönbein auch bei der Oxydation dieses Metalls eine vorläufige Polarisation des Sauerstoffs und eine der oben entwickelten ganz ähnliche Succession von Reactionen an, welche Er durch Gleichungen verdeutlicht. Das schwefels. Blei und das Wasserstoffsuperoxyd, welche sich beim Schütteln von Bleiamalgam mit Wasser und Luft bilden, betrachtet Schönbein gleichfalls als Producte zweier Vorgänge, den Gleichungen: I. $Pb + 2HO + 4O = PbO_2 + 2HO_2$; II. $PbO_2 + 2HO_2 + SO_3 = PbO, SO_3 + HO + HO_2 + 2O$ entsprechend, für deren wirkliches Stattfinden die Eigenschaft des so erhaltenen schwefels. Bleis, Jodkaliumkleister allmälig stark zu bläuen, den Beweis liefert. — Metallisches *Nickel* sowohl als Nickeloxydul werden durch ozonisirten Sauerstoff ebenso, wie durch Lösungen unterchlorigs. Salze in Superoxyd verwandelt. Thénard's Angabe (1), dafs metallisches Nickel das Wasserstoffsuperoxyd zerlege ohne selbst zersetzt zu werden, fand Schönbein nicht bestätigt; das Metall überzieht sich unter diesen Umständen mit einer Schichte von Oxyd, welches nach seinem Verhalten zu Jodkalium sauerstoffreicher ist als das Oxydul. Nickeloxydulhydrat geht durch Wasserstoffsuperoxyd langsam in ein heller gefärbtes, auf Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr einwirkendes, aber Jodkalium noch zersetzendes Oxyd über. Nickelsuperoxyd giebt beim Uebergiefsen mit Wasserstoffsuperoxyd unter stürmischer Entwickelung von Sauerstoff ebenfalls ein hellgrünes und mit dem oben angeführten wahrscheinlich identisches Oxyd, und auch der grüne Ueberzug, der sich auf befeuchtetem Nickel bei Luftzutritt bildet, scheint nichts anderes zu sein (rascher bildet sich dieser Ueberzug bei dem Befeuchten mit schwefelsäurehaltigem Wasser). Feuchtes Nickeloxydulhydrat erlangt der Luft ausgesetzt die Eigen-

Verhalten der Metalle zu Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd.

(1) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., I, 580.

Verhalten der Metalle zu Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd.

schaft, angesäuerten Jodkaliumstärkekleister zu bläuen. — Ganz analog dem Nickel verhält sich das *Kobalt*. Es zersetzt Wasserstoffsuperoxyd lebhafter; das bräunliche Oxyd, womit es sich hierbei bedeckt, ist indifferent gegen Wasserstoffsuperoxyd, zersetzt aber den Jodkaliumstärkekleister. Dasselbe Oxyd scheint auch bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Kobaltsuperoxydhydrat (durch Reduction) und auf Oxydulhydrat (durch Oxydation) zu entstehen. Beim Schütteln von Kobaltamalgam mit Wasser und Luft werden nachweisbare Mengen von Wasserstoffsuperoxyd gebildet. — *Wismuth* wird langsamer als die vorher genannten Metalle von Ozon angegriffen und in Wismuthsäure BiO_5 verwandelt. Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Wismuthsäure, wie auf metallisches Wismuth, entsteht ein bräunliches Oxyd, das nach seinem Verhalten gegen Jodkalium eine Verbindung von Wismuthsäure und Wismuthoxyd zu sein scheint. — Die Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes leitet Schönbein, wie bei Thallium und Blei, so in allen übrigen Fällen von anfänglich gebildetem metallischem Superoxyd ab.

Metalloxyde. Verhalten derselben zu Grubengas und ölbildendem Gas.

W. Müller (1) hat über das Verhalten des Grubengases und des ölbildenden Gases zu einigen Metalloxyden Folgendes mitgetheilt. Eisenoxyd geht durch Grubengas bei der Temperatur einer Bunsen'schen Flamme in Oxyduloxyd, bei höheren Temperaturen in sauerstoffärmere Verbindungen und zuletzt in schwarzes Eisenoxydul über. Manganoxyduloxyd wird durch Grubengas beim Erhitzen in einer Kugelröhre zu Manganoxydul; Kobaltoxyduloxyd, Kupferoxyd und Wismuthoxyd werden zu Metall, Bleisuperoxyd zu Bleioxyd reducirt; Zinnoxyd wird nicht verändert. — Erhitzt man Eisenoxyd in einem Strom von

(1) Pogg. Ann. CXXII, 139; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 630; Phil. Mag. [4] XXVIII, 225; Bull. soc. chim. [2] II, 440.

ölbildendem Gas, so verwandelt es sich zuerst in Oxyduloxyd, dann in mit freier Kohle gemengtes Kohleneisen. Das Verhalten der übrigen oben genannten Oxyde beim Erhitzen in ölbildendem Gas ist demjenigen bei der Einwirkung des Grubengases gleich; dem rückständigen Metall oder Oxyd bleibt die von der Zersetzung des ölbildenden Gases herrührende Kohle beigemischt.

Colloïdale Säuren.

Graham (1) hat die colloidalen Säuren (2) zum Gegenstande weiterer Studien gemacht, über deren Ergebnifs wir hier im Zusammenhang berichten. Graham hebt zunächst hervor, dafs die in Bezug auf Löslichkeit geläufigen Begriffe auf diese Substanzen nicht anwendbar sind, insofern sich dieselben in ihrem löslichen Zustande mit Wasser in jedem Verhältnifs mischen. Diese unbegränzte Löslichkeit wird erst mit dem Uebergang in die Gallertform wieder aufgehoben; sie sinkt dann in dem Maafse, wie der Wassergehalt der Gallerte sich verringert. Kieselsäuregallerte mit 1 pC. trockener Säure löst sich in 5000 Th. Wasser, eine 5 pC. Säure enthaltende in 10,000 Th., wasserfreie Säure ist fast unlöslich. Der Uebergang aus dem flüssigen in den gallertigen Zustand kündigt sich durch allmäliges Dickflüssigwerden der Lösung an; unmittelbar vor der Gerinnung hat die Kieselsäurelösung Oelconsistenz. Die Neigung in den gallertigen Zustand überzugehen, nimmt bei der Kieselsäure mit steigender Temperatur und mit der Concentration der Lösung zu. Eine 10 bis 12 pC. Säure enthaltende Lösung gelatinirt schon nach einigen Stunden, eine solche von 5 pC. läfst sich mehrere Tage und eine 2procentige mehrere Monate bewahren; bei 1 pC. Gehalt

(1) Compt. rend. LIX, 174; Chem. Soc. J. [2] II, 318; Phil. Mag. [4] XXVIII, 314; Lond. R. Soc. Proc. XIII, 335; Chem. News X, 97, 109; Pharm. J. Trans. [2] VI, 63; Pogg. Ann. CXXIII, 529; J. pr. Chem. XCIV, 347; Chem. Centr. 1864, 1105; Ann. ch. phys. [4] III, 121; Bull. soc. chim. [2] II, 178; N. Arch. ph. nat. XXII, 140. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 70.

Colloïdale Säuren.

ist sie nach einigen Jahren noch unverändert und Lösungen von nur 0,1 pC. sind ohne Zweifel völlig haltbar (1). Man hat demnach bei Colloidsubstanzen zwei Zustände zu unterscheiden : den flüssigen, in welchem die Substanz nach jedem Verhältnifs löslich ist, und den gallertigen, in welchem sie nur eine geringe Löslichkeit besitzt. Die lösliche wässerige Verbindung einer Colloidsubstanz bezeichnet Graham als *Hydrosol*, die gallertige als *Hydrogel*. Wenn einerseits die Gerinnung des Hydrosols der Kieselsäure durch geringe Mengen von Salzen in einer nicht näher bekannten Weise veranlafst wird, so geht andererseits das Hydrogel durch sehr kleine Mengen von Alkalien wieder in Hydrosol über. 1 Th. Aetznatron, in 10,000 Th. Wasser gelöst, verflüssigt bei 100° allmälig eine Quantität Kieselgallerte, welche 200 Th. trockener Kieselsäure entspricht, und läfst sich aus dieser Lösung durch längere Dialyse im Vacuum allmälig wieder abscheiden. Aus der flüssigen wie aus der gallertigen Verbindung der Kieselsäure mit Wasser kann letzteres durch eine Reihe flüssiger Colloid- und Krystalloidsubstanzen (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Alkohol, Glycerin, Zuckersyrup und andere, die Gallertbildung nicht veranlassende Stoffe) verdrängt werden, indem dieselben an seine Stelle treten. Setzt man einer wässerigen Kieselsäurelösung Alkohol zu, so bleibt nach der Verdunstung im leeren Raum über Aetzkalk oder bei der Dialyse in Alkohol eine alkoholische Kieselsäurelösung zurück (enthält dieselbe mehr als 1 pC. trockene Kieselsäure, so gelatinirt sie leicht schon während des Versuchs). Die flüssige Verbindung der Kieselsäure mit Alkohol bezeichnet Graham als *Alkosol*, die gallertige als *Alkogel* der Kieselsäure. Die erstere bildet eine farblose Lösung,

(1) Krystallinische Kieselsäure schied sich bei der Zersetzung der löslichen Verbindung, mochte dieselbe sehr langsam oder schneller erfolgen, niemals ab.

Colloïdale Säuren.

die weder durch Wasser, noch durch Salze oder unlösliche Substanzen, noch auch durch Siedehitze zum Gelatiniren gebracht wird; bei dem Concentriren durch Verdunstung gerinnt sie dagegen leicht. Obschon der Alkohol darin schwächer gebunden ist, als das Wasser im Hydrosol, so bleibt doch ein Theil desselben bei der Destillation zurück und wird zuletzt verkohlt. Kieselsäure-Alkogel wird durch Eintauchen einer wässerigen Gallerte (8 bis 10 pC. trockene Säure enthaltend) in absoluten Alkohol und Erneuern des letzteren bis zur vollständigen Elimination des Wassers erhalten. Die Gallerte bewahrt dabei nahezu ihr ursprüngliches Volum und Aussehen, doch ist sie schwach opalisirend. Ein solches Kieselsäurealkogel, dargestellt aus einer wässerigen, 9,35 pC. Kieselsäure enthaltenden Gallerte, ergab bei der Analyse : Alkohol 88,13 pC., Wasser 0,23 pC., SiO_3 11,64 pC. (1). In Wasser wird das Alkogel allmälig wieder in Hydrogel zurückverwandelt. Durch Behandlung mit Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und überhaupt mit Flüssigkeiten, die sich mit Alkohol mischen, können daraus Verbindungen von Kieselsäure mit diesen Substanzen erhalten werden; aus der Aetherverbindung in gleicher Weise Verbindungen mit fetten Oelen. Beim Erhitzen der wässerigen Kieselgallerte mit Glycerin entsteht die Glycerinverbindung als vollkommen farblose, durchsichtige und wegen ihrer Durchsichtigkeit in der Flüssigkeit nicht wahrnehmbare Gallerte (*Kieselsäure-Glycerogel*); gleichzeitig geht ein Theil der Kieselsäure eine flüssige Verbindung ein (*Kieselsäure-Glycerosol*). Die Analyse der gallertigen Verbindung (aus einem Hydrat mit 9,35 pC. Kieselsäure dargestellt) ergab Glycerin 87,44 pC., HO 3,78 pC., SiO_3 8,95 pC. — Trägt man Kieselsäure-Hydrosol zuerst in mäfsig verdünnte, dann allmälig in stärkere

(1) Kieselsäureäther waren weder in dieser noch in der flüssigen Verbindung nachzuweisen.

Colloïdale Säuren.

und zuletzt in concentrirte Schwefelsäure ein, so erhält man die gallertige Schwefelsäureverbindung, das *Kieselsäure-Sulphagel.* Sie ist farblos, durchsichtig und von etwas geringerem Volum als die wässerige Gallerte, wird durch Erhitzen bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure nicht verändert und giebt einen Theil der Schwefelsäure erst über dem Siedepunkt derselben ab. Durch Dialysiren in Wasser geht sie wieder in Hydrogel, durch Alkohol in Alkogel über. — Aehnliche Verbindungen lassen sich mit Salpetersäure-, Essigsäure- und Ameisensäurehydrat erhalten. — *Flüssige Zinnsäure* wird durch Dialyse von Zinnchlorid nach Zusatz von Aetzkali, oder durch Dialyse von zinns. Natron nach Zusatz von Salzsäure erhalten. In beiden Fällen bildet sich zuerst eine Gallerte, welche mit dem allmäligen Austritt der Salze durch die geringe Menge des bleibenden freien Alkali's wieder in Lösung geht; letzteres wird durch fortgesetzte Diffusion, am leichtesten nach Zusatz einiger Tropfen Jodlösung ebenfalls entfernt. Die flüssige Zinnsäure geht beim Erhitzen in *flüssige Metazinnsäure* über. Beide Lösungen werden durch kleine Mengen von Salzsäure oder Salzen mit Leichtigkeit zum Gelatiniren gebracht, und umgekehrt wird die gallertige Zinnsäure durch freies Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder in flüssige verwandelt. — Eine Lösung von gallertiger Titansäure in Salzsäure, kalt bereitet und nur 1 pC. trockene Titansäure enthaltend, giebt in derselben Weise *flüssige Titansäure.* Aus der löslichen Zinnsäure und Titansäure lassen sich durch Einwirkung von Alkohol und anderen Flüssigkeiten analoge Verbindungen erhalten, wie mit Kieselsäure. — Wird eine 5 pC. Salz enthaltende Lösung von wolframs. Natron mit der zur Sättigung des Alkali's genau erforderlichen Menge von Salzsäure versetzt der Dialyse unterworfen, so enthält nach mehreren Tagen die zurückbleibende Lösung reine *flüssige Wolframsäure* (80 pC. der angewandten Menge). Diese Lösung besitzt einen

Colloïdale Säuren.

bitteren adstringirenden Geschmack, sie wird durch Säuren und Salze selbst in der Siedehitze nicht gelatinös; zur Trockne verdampft hinterläfst sie glasige, an Porcellanschalen sehr fest anhaftende und, wenn die Verdampfung im leeren Raum stattfand, farblose Schuppen, die ihre Löslichkeit bei 200° noch nicht verlieren und erst in der Nähe der Rothglühhitze unter Verlust von 2,42 pC. Wasser in unlösliche Wolframsäure übergehen. Die trockene lösliche Säure wird durch Wasser klebend wie Gummi, ihre Lösungen zeigen bei 19° das nachstehende spec. Gewicht.

Gehalt der Lösung an trockener Säure in 100 Th.	5	20	50	66,5	79,8 Th.
Spec. Gew.	1,0475	1,2168	1,8001	2,396	3,243.

Eine Mischung von flüssiger Wolframsäure und flüssiger Kieselsäure gelatinirt nicht, vielleicht weil Verbindungen entstehen, die mit den von Marignac beschriebenen (1) verwandt sind. — *Flüssige Molybdänsäure* bleibt bei mehrtägiger Dialyse einer mit Salzsäure übersättigten Lösung von krystallisirtem molybdäns. Natron als gelbe Flüssigkeit von adstringirendem Geschmack und saurer Reaction zurück. Sie ist sehr beständig und hinterläfst beim Verdunsten lösliche, an feuchter Luft zerfliefsliche Molybdänsäure vom Aussehen des Gummi's, die sich in der Wärme wie die lösliche Wolframsäure verhält. Lösliche Wolframsäure und Molybdänsäure liefern durch Digestion mit Natron wieder krystallisirbare Salze. — Graham knüpft an die Darlegung dieser Resultate noch Betrachtungen über den Umfang der Verwandtschaft colloïdaler Substanzen. Er betrachtet es als unzweifelhaft, dafs auch die organischen Colloïde ein ähnliches Verbindungsvermögen besitzen und deutet an, dafs Vorgänge, die auf diesem Verhalten beruhen, im Thierkörper

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 145; f. 1863, 216 und diesen Bericht bei Wolfram.

eine wesentliche Rolle zu spielen scheinen. Wir müssen hier auf die Abhandlung verweisen.

Kalium. G. B. H. Kühnemann (1) hat über die Darstellung des Kaliums und dessen Verhalten zu Kohlenoxyd Mittheilung gemacht. Er empfiehlt, dem verkohlten Weinstein kohlens. Kalk in einem solchen Verhältnifs zuzusetzen, dafs die Mischung auf 100 Th. kohlens. Kali 20 Th. Kohle und 13,5-14 Th. kohlens. Kalk enthält. Auch bei dieser Modification des Verfahrens und bei Anwendung des von Donny und Mareska (2) beschriebenen Condensationsapparates betrug übrigens die Ausbeute nie mehr als 12 pC. des angewandten Kali's. — Die Ansicht, dafs das Kalium sich in niedrigerer Temperatur direct mit Kohlenoxyd vereinige, erklärt Kühnemann für irrig. Nach Seiner Beobachtung entsteht bei der Einwirkung des Kaliums auf Kohlenoxyd, unter theilweiser Reduction des letzteren und Bildung von Kali, 1) ein graues Gemenge von Kali und Kohle, welches bei der Abkühlung von der Weifsglühhitze zur Rothglühhitze, und 2) ein schwarzrother Körper, der unterhalb der Rothglühhitze abgeschieden wird, ohne dafs Wasser oder feuchte Luft mitwirken. Leitet man die Dämpfe aus der Condensationsbüchse zuerst in eine theilweise mit Steinöl gefüllte, dann in eine leere Flasche, so sammelt sich in jener vorwiegend die graue, in der leeren hauptsächlich die rothe Substanz, von welcher ein Theil noch entweicht und vorgeschlagenes Wasser roth färbt. Die rothe Substanz löst sich ohne Gasentwickelung in Wasser zu einer Flüssigkeit, welche alle Reactionen des rhodizons. Kali's zeigt. — Die Explosionen der grauen Substanz leitet Kühnemann zum Theil von der Erhitzung der Masse durch Wasseranziehung, zum Theil von der schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Bil-

(1) Aus Dessen Inauguraldissertation, Leipzig 1863 in Chem. Centr. 1864, 491. — (2) Jahresber. f. 1851, 330.

dung von Kaliumsuperoxyd (aus dem wasserfreien Kali) und dessen Einwirkung auf die Kohle ab.

Kaliumverbindungen.

Reines Kali soll nach Kühnemann nur auf die Weise erhalten werden können, dafs man Kalium in einer mit einem Verdichtungsapparate verbundenen Retorte zum Schmelzen erhitzt und hierauf ohne weitere Erwärmung trockene kohlensäurefreie Luft überleitet. Das Kalium verbrennt wie Zink unter Bildung eines weifsen Rauches, der sich im Condensator zu einem leichten graulichweifsen Pulver verdichtet.

W. J. Fewtrell (1) untersuchte verschiedene Proben käuflichen Bromkaliums (worin Er bis zu 20 pC. Jodkalium fand), F. C. Clayton (2) solche von käuflichem Jodkalium.

Zur Darstellung von salpetrigs. Kali empfiehlt Persoz (3), Dem Stromeyer's Verfahren (4) unbekannt zu sein scheint, 2 Aeq. pulveriges metallisches Kupfer, wie es bei der Destillation des essigs. Kupfers zurückbleibt, mit der Lösung von 1 Aeq. salpeters. Kali zu übergiefsen, die Mischung in einem eisernen Gefäfs zur Trockne zu verdampfen und bis zur Verbrennung des Kupfers, welche gegen 200-250° stattfindet, stärker zu erhitzen. Die von dem Kupferoxyd abfiltrirte Lösung, welche, wenn Kupfer in geringem Ueberschufs angewandt worden ist, kein salpeters. Salz mehr enthält, giebt durch Verdampfen krystallisirtes salpetrigs. Kali. Die Zersetzung entspricht der Gleichung : $KO, NO_5 + 2 Cu = KO, NO_3 + 2 CuO$; sie tritt bei Anwendung von gewöhnlichem Kupfer, selbst im feinzertheilten Zustande, erst in viel höherer Temperatur ein und geht dann bis zur völligen Zersetzung eines Theils der Salpetersäure (5).

(1) Chem. News X, 245. — (2) Pharm. J. Trans. [2] VI, 214. — (3) Aus Annales du conservatoire des arts et métiers II, 353 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 75. — (4) Jahresber. f. 1855, 334. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1858, 336.

Kaliumverbindungen.

A. Schrötter (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs Kaliumplatinchlorid sich in verdünnter wässeriger Chlorkaliumlösung weniger löst als in reinem Wasser, in einer concentrirten aber fast unlöslich ist, und dafs sich aus diesem Grunde, wenn man rubidium- und cäsiumhaltige Flüssigkeiten durch Kaliumplatinchlorid fällt, in Folge der Anhäufung des Chlorkaliums in der Lösung auch Kaliumplatinchlorid abscheidet, bevor alles Rubidium gefällt ist. Er empfiehlt daher, die zu fällende Flüssigkeit vor dem Zusatz der kalt gesättigten Kaliumplatinchloridlösung zu erhitzen und hierauf mit derselben bis zum Krystallisiren des Chlorkaliums einzudampfen, wodurch das ausgeschiedene Kaliumdoppelsalz sich allmälig völlig in Rubidium- und Cäsiumplatinchlorid umsetzt. Die vorläufige Bestimmung der Menge der zuzusetzenden Kaliumplatinchloridlösung mufs immer mit reinem Platinchlorid geschehen.

Natriumverbindungen.

H. Fehling (2) giebt für das Doppelsalz von kohlens. Kali und -Natron die schon 1857 von Marignac (3) gefundene Formel $KO, NaO, C_2O_4 + 12 HO$. Auch die von A. Knop ermittelte Krystallform dieses Salzes stimmt im Wesentlichen mit Marignac's Messungen überein. Das Salz ist leicht in Wasser löslich und nicht ohne Zersetzung umzukrystallisiren. Es verwittert an trockener Luft, schmilzt in seinem Krystallwasser, wird bei 100° wasserfrei und nimmt dann an nicht zu feuchter Luft nicht merklich an Gewicht zu.

Wolcott Gibbs (4) hat über das Verhalten des unterschwefligs. Natrons gegen einige Metallsalze bei höherer Temperatur Folgendes mitgetheilt. Aus Lösungen neu-

(1) In der S. 186 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 247; J. pr. Chem. XCII, 440; Chem. Centr. 1865, 18; Dingl. pol. J. CLXXII, 464; J. pharm. [3] XLVI, 78; Bull. soc. chim. [2] II, 444. — (3) Jahresber. f. 1857, 138. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 346; Chem. News X, 229; J. pr. Chem. XCIV, 119; Zeitschr. Chem. Pharm. 1865, 10; Zeitschr. anal. Chem. III, 387; Chem. Centr. 1864, 898.

traler *Nickel*salze fällt unterschwefligs. Natron in der Siedehitze Schwefelnickel, nach der vermuthungsweise von Gibbs gegebenen Gleichung: $NiCl + 2(NaO, S_2O_2) = NiS + NaO, S_3O_5 + NaCl$. Die Fällung ist bei mehrstündigem Erhitzen vollständig (in einer geschlossenen Glasröhre bei 120° in sehr kurzer Zeit); durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure wird sie erleichtert, durch freie Salzsäure dagegen verhindert, Ammoniak ist auf dieselbe ohne Einfluſs. Das gefällte Schwefelnickel ist schwarz, dicht, unveränderlich an der Luft und beim Auswaschen; durch Glühen nimmt es eine dunkele Broncefarbe an. Von concentrirter Schwefelsäure und kochender Salzsäure wird es nicht angegriffen, von Salpetersäure aber zu schwefels. Salz oxydirt. — *Kobalt*salze verhalten sich ähnlich, werden jedoch schwieriger und bei 100° nur unvollständig gefällt; das so erhaltene Schwefelkobalt ist luftbeständig und läſst sich mit kochendem Wasser auswaschen; in der Löslichkeit stimmt es mit dem in gleicher Weise erhaltenen Schwefelnickel überein, durch gelindes Glühen bei Luftzutritt geht es in schwefels. Kobaltoxydul über. — Lösungen von *Eisenoxydul*salzen werden in der Siedehitze unter gewöhnlichem Luftdruck von unterschwefligs. Natron nicht angegriffen, bei längerem Erhitzen auf 130-140° aber vollständig zersetzt; das gebildete Schwefeleisen (FeS) oxydirt sich bei Luftzutritt nicht, wird von concentrirter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure nicht merklich zersetzt, von Salpetersäure schnell oxydirt. Ein Gemenge von stark geglühtem Eisenoxyd und überschüssigem unterschwefligs. Natron giebt in der Rothglühhitze schwarzes, in Salzsäure leicht lösliches Schwefeleisen. Obschon Nickel- und Kobaltsalze bei gleicher Behandlung unlösliches Schwefelmetall liefern, fand Gibbs die Scheidung derselben von Eisen nach diesem Verfahren doch nicht ausführbar. — Beim Erhitzen von verdünnter, schwach saurer Thonerdelösung mit unterschwefligs. Natron in einer geschlossenen Glasröhre auf 120° wird die Thonerde, mit Schwefel gemengt

Natriumverbindungen.

vollständig gefällt und zwar schneller und sicherer als bei 100° (1); das gefällte Hydrat ist weifs, etwas gallertartig, unlöslich in verdünnter Schwefelsäure und fast unlöslich in concentrirter kalter Salzsäure; von concentrirter Schwefelsäure, Königswasser und kochender Salzsäure wird es langsam aufgenommen. — *Zink* wird aus seinen Lösungen durch unterschwefligs. Natron auch bei 120° nur theilweise gefällt. — Reine *Mangan*salze werden nicht verändert, manganhaltige Eisenoxydulsalze geben jedoch bei der angeführten Behandlung ein manganhaltiges Schwefeleisen. — Die Fällung des Nickels und Kobalts durch unterschwefligs. Natron unter höherem Druck hält Gibbs für zweckmäfsig zur quantitativen Bestimmung dieser beiden Metalle, nicht aber zu ihrer Scheidung von anderen.

E. J. Maumené (2) hat die Löslichkeit des salpeters. Natrons in Wasser ermittelt. 100 Th. Wasser lösen (nach fünf Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen) bei:

Temp.	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
geschmolzenes Salz	70,94	78,57	87,97	98,26	109,01	120,00	131,11
Temp.	70°	80°	90°	100°	110°	119°,4	
geschmolzenes Salz	142,31	153,72	165,55	178,18	194,26	218,43	

Gräger (3) empfiehlt zur Darstellung von phosphors. Natron die in Knochenleimfabriken in grofser Menge abfallende Lösung der Knochenerde in Salzsäure. Er neutralisirt dieselbe in der Wärme mit dünnem Kalkbrei, zerlegt dann den gut ausgewaschenen phosphors. Kalk mit einer dem Kalkgehalt äquivalenten Menge von Schwefelsäure und übersättigt die vom Gyps abfiltrirte (und mittelst Schwefelwasserstoff von einem Metallgehalt befreite) saure Flüssigkeit mit kohlens. Natron. Das nach dem Verdampfen anschiefsende Salz wird durch Digestion mit

(1) Jahresber. f. 1858, 616. — (2) Compt. rend. LVIII, 81; J. pr. Chem. XCII, 501; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 221; Chem. Centr. 1864, 608; Dingl. pol. J. CLXXI, 317; Chem. News IX, 38. — (3) Arch. Pharm. [2] CXIX, 196.

Natriumverbindungen.

etwas kohlens. Baryt von der noch vorhandenen Schwefelsäure befreit.

In mehreren Sodafabriken sind in den Krystallisationen von unreinem kohlens. Natron, welche sich bei der Darstellung des Aetznatrons vor dem vollständigen Verdampfen der Lauge abscheiden, kleine octaëdrische gelbe und rothe Krystalle beobachtet worden. Die Färbung derselben rührt, wie Rammelsberg (1) nach einer Untersuchung von Schöne mittheilt, von einem Vanadiumgehalte her. Rammelsberg fand in denselben auch Phosphorsäure; ihre Zusammensetzung konnte Er jedoch nicht ermitteln, da es Ihm nicht gelang, sie von der Salzmasse völlig zu isoliren. Durch Auflösen des ganzen, wesentlich aus kohlens., kiesels. und unterschwefligs. Natron nebst Chlornatrium bestehenden Gemenges und Krystallisirenlassen der filtrirten Lösung in der Kälte erhielt Rammelsberg drittelphosphors. Natron, welches sich in seiner Krystallform und im Wassergehalt von dem von Graham (2) beschriebenen Salze verschieden zeigte. Die Zusammensetzung desselben ergab sich der Formel $3 NaO, PO_5 + 20 HO$ entsprechend. Es krystallisirt in regulären (einfach lichtbrechenden und Kantenwinkel von 109°,8′ bis 109°,46′ zeigenden) Octaëdern. Bei 100° schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, verlieren aber das letzte Wasseratom erst in der Glühhitze. In seinem übrigen Verhalten stimmt das Salz mit dem bereits bekannten überein, auch wird es wie dieses beim Umkrystallisiren an der Luft theilweise unter Bildung von halbphosphors. ($2 NaO, HO, PO_5 + 24 HO$) und kohlens. Salz zersetzt. Die Krystalle des drittelsauren, sowie die des daraus erhaltenen halbsauren Salzes hielten noch kleine Mengen von Vanadin zurück.

(1) Berl. Acad. Ber. 1864, 680; J. pr. Chem. XCIV, 237; Chem. Centr. 1865, 180. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., II, 90.

Lithium.

Zur Darstellung des Lithions aus Lepidolith hat E. Reichardt (1) das folgende, zum Theil von dem verstorbenen Lehmann angegebene Verfahren empfohlen. Der feingepulverte Lepidolith wird mit concentrirter Schwefelsäure zu einem festen Teig angerührt und in backsteinähnliche Stücke geformt, welche man in Tiegeln oder zwischen Kohlen längere Zeit einer mäſsig starken Glühhitze aussetzt. Die zerkleinerten Stücke laugt man mit Wasser aus, verdampft das Filtrat zur Trockne und glüht den Rückstand abermals mit 0,2-0,5 seines Gewichtes Kohlenpulver, um die schwefels. Salze in Sulfurete zu verwandeln. Die geschmolzene, noch kohlenhaltige Masse wird mit Wasser ausgekocht, das mit Wasser verdünnte Filtrat mit Kohlensäure stark übersättigt, erhitzt, von etwa gefälltem Schwefel und kohlens. Kalk abfiltrirt und das kohlens. Lithion durch Verdampfen abgeschieden. Sind bei der ersten Behandlung die Sulfurete nicht vollständig zerlegt worden, so ist es zweckmäſsig, das Einleiten von Kohlensäure nach vorheriger Verdünnung zu wiederholen.

A. Schrötter (2), welcher dieses Verfahren nicht für den Betrieb im Groſsen geeignet hält, empfiehlt zur Zerlegung des Glimmers und Lepidoliths und zur gleichzeitigen Gewinnung des Lithions, Rubidiums, Cäsiums und Thalliums folgende Methode. Der Lepidolith wird im Tiegel oder bei gröſseren Mengen im Flammenofen geschmolzen und die geschmolzene Masse (zur rascheren Abkühlung in kleinen Portionen) in kaltes Wasser eingetragen. Das so erhaltene, theils milchweiſse, theils durchsichtige Glas (von spec. Gew. 2,375) wird fein gepulvert, geschlämmt (3) und der resultirende feine Brei im

(1) Dingl. pol. J. CLXXII, 447. — (2) Wien. Acad. Ber. L (2. Abth.), 268; J. pr. Chem. XCIII, 275; N. Jahrb. Pharm. XXIII, 16, 65; Chem. Centr. 1865, 331. — (3) Das zum Schlämmen dienende Wasser nimmt einen Theil der Alkalien auf und ist daher zum Verdünnen bei den späteren Operationen zu verwenden.

dünnflüssigen Zustande auf einmal mit der Hälfte der Salzsäuremenge versetzt, welche zum vollständigen Aufschliefsen erforderlich ist. Nach vierundzwanzig Stunden wird die Masse unter Umrühren bis nahe zum Sieden erhitzt, der Rest der Salzsäure zugesetzt und die Einwirkung mehrere Stunden durch Erwärmen unterstützt. War ein kleiner Ueberschufs von Salzsäure angewandt worden (eine filtrirte Probe mufs noch freie Säure enthalten; gewöhnlich genügen auf 1 Th. Lepidolith etwa 2 Th. Salzsäure vom spec. Gew. 1,20), so ist die Zersetzung alsdann gewöhnlich vollständig, und die Kieselsäure mehr pulverig als gelatinös abgeschieden. Man setzt zur Oxydation des Eisengehaltes Salpetersäure oder unterchlorigs. Natron zu, trennt die Flüssigkeit von der Kieselsäure (welche in kochendem kohlens. Natron fast völlig löslich und daher verwendbar ist), fällt durch nicht überschüssiges kohlens. Natron in der Siedehitze Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxydul und die alkalischen Erden (der Lithiongehalt bleibt wegen der Verdünnung gelöst) und concentrirt das Filtrat durch Verdampfen, wobei gewöhnlich noch kohlens. Mangan, Magnesia u. a. abgeschieden werden. Die klare Lösung, welche jetzt nur noch die Chloride des Kaliums, Natriums, Lithiums, Rubidiums, Cäsiums und Thalliums, nebst wenig schwefels. Salzen (aus der angewandten Soda) und Kieselsäure enthält, wird mit Salzsäure schwach angesäuert, erhitzt und, nach dem Ergebnifs eines vorläufigen Versuchs mit reinem Platinchlorid (vgl. S. 182), mit soviel einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Kaliumplatinchlorid versetzt, dafs dieselbe zur Fällung des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums in geringem Ueberschufs vorhanden ist. Verdampft man alsdann bis zum Krystallisiren des Chlorkaliums, so geht das sich anfänglich abscheidende Kaliumplatinchlorid allmälig in Rubidiumplatinchlorid über; sollte die Flüssigkeit sich schliefslich noch rubidiumhaltig zeigen, so wäre ein abermaliges Verdampfen unter Zusatz von Kaliumplatinchlorid vorzunehmen. Das

Lithium. abgeschiedene und ausgewaschene Gemenge von Rubidium-, Cäsium- und Thalliumplatinchlorid wird nach dem bei Thallium angegebenen Verfahren weiter behandelt; aus dem Filtrat wird zuerst das Platin durch Schwefelammonium abgeschieden (welches Verfahren Schrötter der Fällung durch Zink oder Traubenzucker vorzieht) und hierauf nach dem Eindampfen das Lithion als kohlens. Salz gefällt. — In derselben Weise ist auch der Glimmer von Zinnwald, welcher bei der raschen Abkühlung ein dunkelgrünes Glas von 2,27 spec. Gew. giebt, zu behandeln; die Oxydation desselben ist wegen seines gröſseren Eisengehaltes mit unterchlorigs. Natron vorzunehmen. — Durch besondere Versuche hat Schrötter sich von der vollständigen Zersetzbarkeit des Glimmers und Lepidoliths auf diesem Wege, sowie von der analytischen Anwendbarkeit des Verfahrens überzeugt. Wir führen von Schrötter's analytischen Ergebnissen, die Derselbe zu vervollständigen beabsichtigt, für jetzt nur Folgendes, auf die Ausbeute an den seltenen Metallen Bezügliche an. Lepidolith (mit ungefähr 0,5 pC. Quarz) ergab 0,49 pC. Rubidium (den sehr geringen Cäsiumgehalt mit eingerechnet), 1,56 pC. Lithium und ungefähr 0,006 pC. Thallium. Glimmer von Zinnwald (mit 6,71 pC. Quarz) ergab 0,69 pC. Rubidium, 0,67 pC. Lithium und 0,006 pC. Thallium. Die Verarbeitung von 1000 Centnern Lepidolith würde demnach ungefähr 78 Centner kohlens. Lithium, 6,5 Centner cäsiumhaltiges Rubidiumchlorid und 6 Pfund Thallium liefern.

Cäsium. Zur Darstellung von Cäsiumverbindungen empfiehlt R. Böttger (1) das käuflich zu habende (2) Nauheimer Mutterlaugensalz. Ein Centner davon liefert nahezu ein Pfund rubidiumhaltiges Cäsiumplatinchlorid. Man zerreibt das Salz mit dem gleichen Gewicht kalten Wassers und verdampft das Filtrat auf etwa ²/₃ des Volums, wo in der

(1) J. pr. Chem. XCI, 126. — (2) J. pr. Chem. XCI, 128.

nun anschiefsenden Salzmasse alles Thallium und in der Mutterlauge alles Cäsium und Rubidium sich findet. Letztere wird mit Platinchlorid gefällt und der Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit Wasser vom Kaliumsalz befreit.

Baryumverbindungen.

G. Werther (1) fand die Zusammensetzung des krystallisirten gewässerten *Brombaryums* (nach Hauer (2) 2BaBr + 5HO) der Formel BaBr + 2HO entsprechend; die Krystallform desselben bestimmte Er als dem monoklinometrischen System angehörend. — Rammelsberg (3) hat dagegen an Handl's (4) Angaben, wonach das gewässerte Brombaryum im rhombisehen System krystallisirt, erinnert und dieselben bestätigt. Aus den Messungen von Handl und Werther sowie aus Seinen eigenen berechnet Rammelsberg für die von Ihm gewählte Grundform das Axenverhältnifs a : b : c = Brachydiagonale : Makrodiagonale : Hauptaxe = 0,3758 : 1 : 0,4348 (das früher angeführte Prisma von 106°,8′ und 73°,52′ ist hiernach ∞P̆2). Er beobachtete Combinationen von P . 3P̆3 . ∞P̆2 . P̆∞ . 3P̆∞ . P̄∞ . ∞P̆∞. Neigung von P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 148°,16′; im makrodiagonalen Hauptschnitt 86°,36′; im basischen Hauptschnitt 102°,2′. Die hemimorphe und partialflächige Ausbildung der Krystalle giebt denselben monoklinometrischen Habitus.

Auch das *Jodbaryum* erhielt G. Werther (5) (gelegentlich der Darstellung von tetrathions. Baryt) in ziemlich grofsen, gut ausgebildeten und mit dem Brombaryum isomorphen Krystallen von der Zusammensetzung BaJ + 2HO. (Neigung von ∞P̆2 : ∞P̆2 an der Brachydiagonale = 106°,18′; ∞P̆2 : ∞P̆∞ = 126°,40′ (6); die entspre-

(1) J. pr. Chem. XCI, 167; J. pharm. [3] XLVI, 69. — (2) Jahresber. f. 1859, 132. — (3) Pogg. Ann. CXXII, 616. — (4) Jahresber. f. 1859, 132. — (5) J. pr. Chem. XCI, 331; Chem. Centr. 1864, 861; Bull. soc. chim. [2] II, 336; J. pharm. [3] XLVI, 69. — (6) Die Flächen sind nach der oben angegebenen Betrachtungsweise der Brombaryumkrystalle gedeutet.

chenden Winkel des Brombaryums sind nach Werther 106°,12′ und 126°,54′). Sie sind sehr zerfliefslich und färben sich an der Luft schnell rothbraun. Krystalle mit dem von Croft (1) gefundenen Wassergehalt (BaJ + 7 HO) konnte Werther nicht gewinnen.

Die (schon bekannte) Löslichkeit des schwefels. Baryts und -Strontians in kalter Schwefelsäure läfst sich nach J. Nicklès (2) leicht darthun, wenn man etwas festes Chlorbaryum oder Chlorstrontium in concentrirte Schwefelsäure wirft. Es entsteht nach und nach eine klare Lösung, die sich auf Zusatz von Wasser trübt. Schwefels. Kalk löst sich nur sehr wenig in der Säure, am leichtesten der schwefels. Baryt.

Calcium. E. Sonstadt (3) hat das von Liès-Bodart und Jobin zur Darstellung des Calciums beschriebene Verfahren (4) dahin modificirt, dafs Er statt des bei dem Eindampfen so leicht zersetzbaren Jodcalciums eine geschmolzene und wieder erstarrte Mischung von 1 Aeq. Jodkalium und 1 Aeq. Chlorcalcium (auf etwas weniger als 1 Aeq. Natrium) anwendet. Den Verschlufs des Schmelztiegels durch einen gut passenden Deckel fand Er genügend (5).

Calciumverbindungen. Krystallisirter Gay-Lussit wird nach J. Fritzsche (6) durch Vermischen einer überschüssigen gesättigten Lösung von kohlens. Natron (spec. Gew. 1,185-1,200) mit Chlorcalciumlösung (spec. Gew. 1,13-1,15) erhalten. 10 Vol. der ersteren und 1 Vol. Chlorcalciumlösung sind das passendste Verhältnifs. Die zuerst entstehende flüssige gallertige Masse verwandelt sich schnell in ein Sediment von gut ausgebildeten Krystallen. Zuweilen wird gleichzeitig körniger kohlens. Kalk gebildet (in diesem Fall bleibt die

(1) Jahresber. f. 1856, 333. — (2) J. pharm. [3] XLV, 402; Sill. Am. J. [2] XXXIX, 90; Chem. News XI, 125. — (3) Chem. News IX, 140. — (4) Jahresber. f. 1858, 125. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1858, 126. — (6) N. Petersb. Acad. Bull. VII, 580; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 583; J. pr. Chem. XCIII, 389.

Calciumverbindungen.

überstehende Flüssigkeit längere Zeit milchig), welcher durch Abschlämmen mit der filtrirten Mutterlauge oder durch ein Colirtuch, das nur die Gay-Lussitkrystalle zurückhält, entfernt werden kann. Gay-Lussit bildet sich auch, wenn gefällter kohlens. Kalk (feucht oder getrocknet) mit concentrirter Sodalösung längere Zeit in Berührung bleibt; krystallinischer kohlens. Kalk wird dagegen nicht mehr umgewandelt. Die Krystalle des künstlichen Gay-Lussits gehören dem monoklinometrischen System an; die rasch gebildeten zeigen nach v. Kokscharoff's Bestimmung die Combination $\infty P \, . \, -P$; die langsamer (aus etwas verdünnteren Lösungen) entstandenen sind gewöhnlich voluminöser und zeigen nur die beiden Hemipyramiden $+P \, . \, -P$. Die Zusammensetzung fand Fritzsche immer der Formel $\mathrm{GCaO_3, GNa_2O_3 + 5\,H_2O}$ entsprechend. — Fritzsche beschreibt noch die Erscheinungen, welche bei Zusatz von wenig Chlorcalciumlösung zu einer concentrirten Lösung von kohlens. Natron und im umgekehrten Fall eintreten.

J. F. Martenson (1) findet es vortheilhaft, den unterphosphorigs. Kalk durch Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium darzustellen (2). Letzteres erhält Er nach folgendem Verfahren. Man füllt einen kurzhalsigen Kolben von starkem Glase mit abwechselnden Lagen von Aetzkalk in erbsengrofsen und Phosphor in zollgrofsen Stücken (auf 1 Gewichtsth. Phosphor etwa 5 Gewichtsth. Kalk), absorbirt den Sauerstoff der im Kolben enthaltenen Luft durch Anzünden eines oben liegenden Stückchens Phosphor, und setzt den verkorkten Kolben im Trockenschrank einer mäfsigen Wärme aus, um den Phosphor zum Schmelzen zu bringen. Wenn die Farbe des Kalks

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 514. — (2) Derselbe Vorschlag wurde schon von Bachmann gemacht. Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., II, 189.

in ein schmutziges Grau übergegangen ist, was bei öfterem Umschütteln etwa nach einem Tag stattfindet, so entleert man den Inhalt des Kolbens in ein Gefäfs mit Wasser und verfährt nach der vollständigen, zuletzt durch gelindes Erwärmen zu unterstützenden Zersetzung des Phosphorcalciums weiter in bekannter Weise.

Magnesium. Zur Darstellung des Magnesiums empfiehlt E. Reichardt (1) statt des wasserfreien Chlormagnesiums geschmolzenen Carnallit anzuwenden. 1000 Grm. Carnallit, fein gepulvert und noch warm mit 100 Grm. Flufsspath gemischt, geben beim Einschmelzen mit 100 Grm. Natrium in Stückchen ungefähr dieselbe Ausbeute an Metall, wie 600 Grm. Chlormagnesium. Der dem Carnallit gewöhnlich beigemengte Eisenglimmer übt auf die Eigenschaften des Magnesiums keinen Einflufs; er kann jedoch durch Lösen des Doppelsalzes und Filtriren entfernt werden. Kieserithaltiger Carnallit ist nicht anwendbar, da er bei der Reduction Explosionen veranlafst.

T. L. Phipson (2) hat über einige Eigenschaften des Magnesiums berichtet. Jod und Schwefel lassen sich über Magnesium destilliren ohne es zu verändern. Kieselsäure und Borsäure werden dagegen leicht reducirt; Kieselsäure bildet bei überschüssigem Magnesium Siliciummagnesium; das Product der Einwirkung auf Borsäure ist eine schwarzgrüne Masse, die sich in Berührung mit Wasser entfärbt und oxydirt, mit angesäuertem Wasser aber kein riechendes Gas entwickelt. Beim Erhitzen von kohlens. Natron mit Magnesium wird noch unter der Glühhitze Kohle abgeschieden. — Ammoniak und alkalische Laugen wirken in der Kälte auf Magnesium nicht ein. Fast alle Metalle (selbst Eisen und Mangan aus den Oxydulsalzen) werden durch dasselbe aus ihren neutralen

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 499. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 217; Chem. News IX, 219.

Lösungen regulinisch gefällt; Aluminium und Uran, vielleicht auch Chrom als Oxyde. Mit Kalium und Natrium bildet Magnesium hämmerbare, das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzende Legirungen; eine Legirung von 85 Th. Zinn und 15 Th. Magnesium ist lavendelblau, hart und spröde und zersetzt wie die vorhergehenden das Wasser. Quecksilber amalgamirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Magnesium.

Phosphors. Ammoniak-magnesia.

E. Lesieur (1) hat auf einige Bildungsweisen der phosphors. Ammoniakmagnesia (beim Zusammenbringen von 2 Aeq. Magnesia mit 1 Aeq. saurem phosphors. Ammoniak; bei der Einwirkung von Ammoniak, kohlens. Ammoniak oder Schwefelammonium auf phosphors. Magnesia $2MgO, HO, PO_5$) aufmerksam gemacht.

Ceriumverbindungen.

R. Hermann (2) hat die Oxyde des *Cers* einer neuen Untersuchung unterworfen, in der Absicht, die Richtigkeit Seiner früheren Angaben (3) gegenüber den von Rammelsberg (4) erhaltenen Resultaten zu prüfen. Er fand auch jetzt, dafs *Ceroxyd* Ce_2O_3 sowohl durch Glühen eines Gemenges von 1 Th. reinem basisch-schwefels. Ceroxydoxydul mit 2 Th. kohlens. Natron und Auswaschen des Rückstandes, als auch durch Glühen von völlig reinem oxals. Ceroxydul bei vollem Luftzutritt erhalten wird. Ceroxyd ist ein licht isabellfarbenes Pulver vom spec. Gew. 6,0, das sich in concentrirter Schwefelsäure nur schwierig und nach wiederholtem Eindampfen mit derselben löst. Die Lösung enthält Ceroxyd und Ceroxydul. — Auch für das durch Glühen des salpeters. Ceroxyduls zu erhaltende *Cersuperoxydul* $Ce_5O_8 = 2Ce_2O_3, CeO_2$ (ein isabellfarbenes Pulver vom spec. Gew. 5,769,

(1) Compt. rend. LIX, 191; Instit. 1864, 288; J. pharm [3] XLVI, 190; Bull. soc. chim. [2] II, 337; J. pr. Chem. XCIV, 127; Chem. Centr. 1865, 111. — (2) J. pr. Chem. XCII, 113; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 817; Bull. soc. chim. [2] III, 124; Chem. News XI, 218. — (3) J. pr. Chem. XXX, 184 (1843). — (4) Jahresber. f. 1859, 135.

Ceriumverbindungen.

in seinem Verhalten dem Ceroxyd ähnlich) bestätigt Hermann Seine frühere Beobachtung. — Bezüglich der schwefels. Salze des Cers theilt Derselbe Folgendes mit. Das *rothe Ceroxydoxydulsalz*, welches aus einer durch Eindampfen von Ceroxyd mit Schwefelsäure erhaltenen Lösung zuerst krystallisirt und welchem Rammelsberg die Formel $3(CeO, SO_3) + Ce_2O_3, 3SO_3 + 18HO$ beigelegt hatte (1), ist nach Seiner Analyse $2(2CeO, 3SO_3) + Ce_2O_3, 3SO_3 + 27HO$; das zuletzt krystallisirende *gelbe Salz*, von Rammelsberg als $CeO, SO_3 + Ce_2O_3, 3SO_3 + 8HO$ beschrieben, ist nach Ihm $2(2CeO, 3SO_3) + 3(Ce_2O_3, 3SO_3) + 42HO$. Er vermuthet übrigens, daſs verschiedene gelbe Ceroxydoxydulsulfate existiren. — *Basisch-schwefels. Ceroxydoxydul* hat nach Hermann gleichfalls eine von der Darstellungsweise abhängige wechselnde Zusammensetzung. Durch Fällen der Lösung des rothen und gelben schwefels. Ceroxydoxyduls mit vielem heiſsem Wasser erhielt Er das Salz $4(CeO, SO_3) + 3Ce_2O_3, 2SO_3 + 12HO$; die Mutterlauge, woraus das rothe und gelbe Salz krystallisirt war, ergab bei gleicher Behandlung ein anderes: $3(CeO, SO_3) + 3Ce_2O_3, 2SO_3 + 5HO$. — *Schwefels. Ceroxydul* kann nach Hermann mit folgendem Wassergehalt krystallisiren: I. $2(CeO, SO_3) + 3HO$ (2). II. $3(CeO, SO_3) + 5HO$ (3). III. $CeO, SO_3 + 2HO$ (4). IV. $3(CeO, SO_3) + 8HO$. V. $CeO, SO_3 + 3HO$ (5). — I. wird nach Otto und nach Beringer in der Siedehitze aus der wässerigen Lösung gefällt. Die übrigen vier Salze bilden sich unter scheinbar gleichen Umständen bei gelindem Erwärmen und lassen sich nicht willkürlich erhalten, sie krystallisiren sämmtlich rhombisch und scheinen

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1860, 125. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., II, 260. — (3) Jahresber. f. 1860, 125. — (4) Dieses Salz hatte Hermann früher erhalten. — (5) L. Gmelin's Handbuch a. a. O.

Ceriumverbindungen.

homöomorph zu sein. Am häufigsten entsteht nach Hermann sowohl beim Erwärmen als bei gelindem Verdunsten der Lösung das bisher nicht bekannte Salz IV. in kurzen dicken Prismen, die an der Luft ihren Glanz bewahren. Da das gleich zusammengesetzte Didymsalz monoklinometrisch krystallisirt, so betrachtet Hermann die Verbindungen von der Formel $3(RO, SO_3) + 8HO$ als dimorph. — Bezüglich Seiner Discussion der Resultate von Rammelsberg verweisen wir auf die Abhandlung.

Nach O. Popp (1) erhält man ein reines Oxyd des Cers (wie Er vermuthet das Superoxyd CeO_2) als hellgelben hydratischen Niederschlag beim Behandeln der siedenden, mit essigs. Natron versetzten Lösung der Ceritoxyde mit Chlorgas oder mit unterchlorigs. Natron. Aus diesem Niederschlag (dessen Zusammensetzung nicht ermittelt wurde und der in seinen Eigenschaften nicht wesentlich von dem Ceroxyduloxyd abweicht) erhält man durch Lösen in Schwefelsäure und Oxalsäure, Fällen mit Oxalsäure und Glühen des aus dem oxals. Salz gewonnenen Oxyds im Wasserstoffstrom rein weifses, an der Luft röthlich werdendes Ceroxydul. Die rothgelbe Lösung des vermeintlichen Superoxyds liefert durch Fällen mit Ammoniak hellfleischrothes, nach dem Glühen kaum in Säuren lösliches und braunrothes Ceroxyd. Die durch längere Digestion dieses Oxyds mit concentrirter Schwefelsäure unter schliefslichem Zusatz von Wasser erhaltene Lösung von schwefels. Ceroxyd, welche durch Schwefelwasserstoff unter Fällung von Schwefel zu Ceroxydulsalz reducirt wird, giebt mit schwefels. Kali einen hellgelben, in Säuren leichter als in Wasser löslichen Niederschlag. Glüht man das oxals. Ceroxydul bei möglichstem Luftabschlufs, so bildet sich metallisches Cer als schwarzgraues Pulver, welches das Wasser nicht zersetzt, aber schon bei gelindem

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 361.

Erhitzen zu rothem Oxyd verglimmt. (Vgl. auch bei analyt. Chemie.)

Erbium. Erbinerde.

Zwei Forscher sind bemüht gewesen, die Lücken in der Geschichte der Gadolinitmetalle auszufüllen und die bezüglich derselben bestehenden Zweifel zu beseitigen. Leider haben Ihre Untersuchungen keine übereinstimmenden Resultate ergeben. — M. Delafontaine (1) hat zunächst nur die Erbinerde genauer studirt und die Eigenthümlichkeit derselben bestätigt. Die rohe Yttererde stellte Delafontaine nach dem von Berzelius (2) beschriebenen Verfahren aus Gadolinit dar; die Trennung der verschiedenen Gemengtheile derselben bewerkstelligte Er durch fractionirte Fällung mit zweifach-oxals. Kali (3) in folgender Weise. Zu der filtrirten salpeters. Lösung der rohen Yttererde, die mit wenig Schwefelsäure versetzt und auf 70° bis 80° erhitzt war, wurde tropfenweise so lange eine kalt gesättigte Lösung von zweifach-oxals. Kali gegeben, bis der jedesmal entstehende Niederschlag beim Umrühren nicht mehr verschwand; die Flüssigkeit blieb dann einer mehrtägigen Ruhe überlassen. Das oxals. Doppelsalz, welches sich hiernach abgeschieden hatte, wurde von der Flüssigkeit getrennt und diese einer oftmaligen gleichen Behandlung unterworfen. Von den erhaltenen zahlreichen Niederschlägen waren die ersten sämmtlich krystallinisch und hinterließen beim Glühen einen gelben Rückstand; die zuletzt gefällten waren weniger krystallinisch, schwach rosa gefärbt und hinterließen geglüht ein fast farbloses Product. Die ersten Niederschläge wurden nun einzeln geglüht, mit Wasser ausgelaugt und die Rückstände nach der Intensität ihrer Färbung in zwei Portionen getheilt, von welchen die

(1) N. Arch. ph. nat. XXI, 97; Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 99; J. pr. Chem. XCIV, 297; Chem. News XI, 159, 172, 193. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., II, 271. — (3) Diese Methode wurde von Mosander beschrieben; Berzelius' Jahresber. XXIV, 106; L. Gmelin's Handbuch, 5. Aufl., II, 264.

weniger gefärbte durch nochmaliges Lösen in Salpetersäure und Anwendung des beschriebenen Scheideverfahrens sich in einen stärker gefärbten und einen nahezu farblosen Antheil zerlegen liefs. Das gelb gefärbte Oxyd, vorwiegend aus Erbinerde mit wenig Terbinerde und kleinen Mengen von Yttererde bestehend, wurde zur weiteren Reinigung in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet, mit Wasser wieder aufgenommen, die neutrale Flüssigkeit mit gepulvertem schwefels. Kali in der Kälte gesättigt und der entstandene, in siedendem Wasser leicht lösliche, in einer gesättigten Lösung von schwefels. Kali dagegen unlösliche Niederschlag des schwefels. Erbinerdekali's unter Benutzung dieses Verhaltens gereinigt. Der aus dem schwefels. Doppelsalz durch Kali abgeschiedene Niederschlag ergab durch Wiederholung derselben Behandlung schliefslich die reine Erde, deren Eigenschaften nach Delafontaine die folgenden sind. Durch überschüssige Alkalien wird sie aus ihren Lösungen als weifses gallertiges Hydrat von deutlich ausgesprochenem basischem Character gefällt. Das Erbinerdehydrat nimmt an der Luft, ohne seine Farbe zu ändern, Kohlensäure auf; es zersetzt Ammoniaksalze in der Siedehitze und löst sich in verdünnten Säuren leicht zu süfsschmeckenden Salzen, die zuweilen farblos sind, zuweilen eine schwache Amethystfarbe zeigen. Mit concentrirter Salpetersäure bildet es zuerst ein gelbes basisches Salz, das sich auf Zusatz von Wasser und einer zur Sättigung ausreichenden Menge von Säure entfärbt. Das neutrale salpeters. Salz bleibt beim Verdampfen der Lösung als weifse, wenig zerfliefsliche Masse zurück, die in höherer Temperatur schmilzt und nach der Abkühlung zu einem gefärbten Glase erstarrt; durch starkes Erhitzen wird es zersetzt und hinterläfst zuerst rothgelbes basisches Salz (dieses wird auch durch unvollständige Fällung des salpeters. Salzes mit Ammoniak in der Wärme erhalten), zuletzt wasserfreies Oxyd. — Letzteres bleibt auch beim

Erbinerde. Glühen des Erbinerdehydrates in harten orangegelben Stücken zurück, welche sich in Säuren langsam aber vollständig und unter Entwickelung von etwas Sauerstoff lösen. Feiner vertheilt und von etwas blässerer, der des Ceroxyduloxyds ähnlicher Farbe erhält man die Erbinerde durch Glühen des oxals. Salzes; durch anhaltendes heftiges Erhitzen in verschlossenen Gefäſsen verliert sie eine kleine Menge Sauerstoff und nimmt eine weiſse Farbe an. — Um über die Existenz der Erbinerde keinen Zweifel zu lassen, hat Delafontaine das schwefels. Salz derselben mit der schwefels. Yttererde und der schwefels. Terbinerde (wenigstens bildete die vermuthete Terbinerde den hauptsächlichen basischen Bestandtheil dieses Salzes) vergleichend untersucht. Dargestellt wurden die Salze durch Auflösen der Oxyde in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen in gelinder Wärme; bei 80° etwa schieden sich gut ausgebildete Krystalle ab. Das Erbin- und das Yttererdesalz sind schwach rosafarben, das Terbinerdesalz ist dunkler gefärbt; nach Marignac's noch nicht veröffentlichter Bestimmung sind sie sowohl unter sich als mit dem schwefels. Didym isomorph und haben demnach die allgemeine Formel $3(RO, SO_3) + 8HO$. — Die schwefels. Erbinerde ergab im Mittel von fünf Bestimmungen 42,59 pC. Erbinerde (Minimum 42,45; Maximum 42,68) und 21,42 pC. Wasser, woraus sich für das Erbium das Atomgewicht $Er = 39{,}68$ (wenn $H = 1$) ableitet. — Schwefels. Yttererde enthielt nach drei Bestimmungen 38,62 pC. Yttererde und 22,78 pC. Wasser, entsprechend dem Atomgewicht des Yttriums $Y = 32{,}0$ (welches Delafontaine jedoch nur als ein vorläufiges und annäherndes betrachtet). — Schwefels. Terbinerde gab im Mittel von drei Versuchen 41,65 pC. Terbinerde und 21,69 pC. Wasser, aus welcher Zusammensetzung für das Terbium das Atomgewicht $Te = 37{,}68$ folgt. — In dem verschiedenen Verhalten der Gadoliniterden einerseits und der Cer- und Didymoxyde andererseits sieht Delafontaine

Erbinerde.

einen weiteren Beleg dafür, dafs die Erbinerde nicht ein Gemenge von Yttererde mit einer der Ceriterden sein kann. Er hebt in dieser Beziehung aufser dem characteristischen Löthrohrverhalten des Cers und Didyms, der Löslichkeit des schwefels. Yttererdekali's in einer gesättigten Lösung von schwefels. Kali, der Unveränderlichkeit des Erbinerdehydrates an der Luft und der Farblosigkeit seiner Lösung noch Folgendes hervor. Basisch-salpeters. Erbinerde ist dunkelgelb, basisch-salpeters. Didymoxyd grau. Geglühte Erbinerde ist gelb, geglühte didymhaltige Yttererde hell chocoladefarben, Lanthanoxyd und Yttererde sind weifs. Ferner geht bei der fractionirten Fällung einer ceriumhaltigen Erbinerde durch schwefels. Kali alles Ceroxydul in die ersten Niederschläge über. — Ob die Terbinerde wirklich existirt, beabsichtigt Delafontaine durch weitere Versuche festzustellen.

Yttrium. Yttererde.

Im Widerspruch mit Delafontaine hat O. Popp (1) die von Mosander zur Scheidung der Gadoliniterden beschriebenen Methoden, welche Er an von Berlin dargestellter roher Yttererde prüfte, ihrem Zweck nicht entsprechend gefunden. Es ergab sich Ihm zunächst, dafs die bei der fractionirten Fällung als mittleres Product erhaltene Terbinerde sich durch wiederholte gleichartige Behandlung vollständig in einen mit der zuerst gefällten sogenannten Erbinerde identischen Körper und in Yttererde zerlegen läfst (2). Die Erbinerde selbst enthielt, wie das Absorptionsspectrum der Lösung zeigte, Didym und, sofern ihre mit essigs. Natron versetzte Lösung beim Einleiten von Chlorgas in der Siedehitze die für Cersalze characteristische gelbe Fällung (vgl. S. 195) gab, auch Cer. Die nach Mosan-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 179; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] III, 121; Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 418; Phil. Mag. [4] XXIX, 374; Chem. News XI, 205; das auf das Atomgewicht Bezügliche Zeitschr. anal. Chem. III, 528. — (2) Auch Berlin hatte schon im Jahre 1860, wie Popp mittheilt, die Terbinerde als ein in Erbinerde und Yttererde zerlegbares Gemenge erkannt.

Yttererde. der's Verfahren isolirte Yttererde erwies sich als mit Alkalien, Kalk und basischen Salzen verunreinigt. Popp kommt hiernach, obschon Er den Beweis für die Abwesenheit eines eigenthümlichen Metalls in der sogenannten Erbinerde streng genommen nicht führt, zu dem Schlufs, dafs diese nur ein Gemenge von Oxyden des Cers und Didyms ist, *Erbium* und *Terbium* demnach nicht existiren. Popp hat nun die *Yttrium*verbindungen genauer untersucht und darüber Folgendes mitgetheilt. Die Scheidung der Yttererde von den begleitenden Ceritoxyden läfst sich nur durch kohlens. Baryt vollständig erreichen. Ceroxyd und Didymoxyd werden durch denselben schon in der Kälte gefällt, Yttererdelösungen werden dadurch nicht verändert (1). — Die reine *Yttererde* bildet frisch gefällt einen weifsen, dem Thonerdehydrat ähnlichen gelatinösen Niederschlag, dessen Zusammensetzung im getrockneten Zustand annähernd der Fornel YO, 2HO entspricht; nach dem Glühen bleibt wasserfreie Yttererde als schweres gelbweifses Pulver zurück. Nimmt das feuchte Hydrat an der Luft eine röthliche Farbe an, so enthält es Ceroxyd; zeigt es nach dem Glühen eine rein weifse Farbe, so ist es alkali- oder kalkhaltig. Die Yttererde gehört, da sie Ammoniaksalze in der Siedehitze zerlegt, zu den stärkeren Basen und zeigt Analogieen mit Magnesia, welche Popp durch den Namen *Yttria* anzudeuten sucht. Ihre Salze sind wasserhaltig blafs rosenroth, entwässert farblos; die Lösungen derselben zeigen im Spectroscop fünf Absorptionsstreifen, welche von denen der Didymsalze durchaus verschieden sind (2). Das Aequivalent der Yttererde fand

(1) Das Cer mufs demnach als Oxydsalz in der Lösung enthalten sein. Genauere Angaben enthält die vorliegende Abhandlung nicht. — (2) In der Abhandlung sind dieselben durch eine Zeichnung verdeutlicht; vgl. auch Delafontaine's Bemerkungen über die Absorptionsspectren der Gadoliniterden N. Arch. ph. nat. XXIX, 110. Neuere auf denselben Gegenstand bezügliche Untersuchungen von Delafontaine sind im nächsten Jahresbericht zu besprechen.

Yttererde.

Popp bei der Analyse des in der Siedehitze gefällten schwefels. Salzes (der Gehalt an Schwefelsäure und an Yttererde wurde bestimmt) im Mittel von vier übereinstimmenden Versuchen = 42,015 oder in runder Zahl 42. Es ergiebt sich hieraus, wenn man die Yttererde als der Formel RO entsprechend zusammengesetzt betrachtet, wofür ihre basische Eigenschaft, die Nichtflüchtigkeit der Chlorverbindung, die Unlöslichkeit des Fluorürs und die Nichtfällbarkeit durch kohlens. Baryt sprechen, das Atomgewicht des Yttriums Y = 34.

Metallisches *Yttrium* erhielt Popp durch Reduction des Yttriumchlorürs mittelst Natrium nach Wöhler's (1) Methode, Abschlämmen des Oxydes und Auswaschen mit Alkohol als ein im feuchten Zustand eisenschwarzes, schimmerndes, getrocknet schwarzgrünes Pulver, unter dem Polirstahl schwarzen metallischen Strich zeigend. Auf Platinblech erhitzt verbrennt es mit lebhaftem Glanz und schwach röthlichem Licht zu Oxyd. Trocken ist es an der Luft unveränderlich, von Wasser wird es in der Kälte sehr langsam, in der Siedehitze schneller oxydirt, durch verdünnte Säuren unter Wasserstoffentwickelung gelöst. Kalilauge greift es nur in der Siedehitze an; Aetzammoniak ist ohne Einwirkung; Chlorammoniumlösung wird dadurch schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoff und Ammoniak zersetzt. — *Schwefelyttrium* YS wird durch Glühen des Metalls in trockenem Schwefelkohlenstoffdampf, unter gleichzeitigem Ueberleiten von trockenem Wasserstoff als (etwas kohlensäurehaltiger) gelbgrüner, in Wasser unlöslicher und durch dasselbe nur theilweise in Schwefelwasserstoff und Yttererde zersetzbarer Körper erhalten. Verdünnte Säuren zersetzen es beim Erwärmen leicht. Schwefelyttrium wird auch, gemengt mit schwefels. Salz, durch Schmelzen von Yttrium mit Schwefel und kohlens.

(1) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., II, 270.

Yttererde. Kali (nicht ohne letzteres), und Auslaugen der Schmelze mit Alkohol erhalten. — *Yttriumchlorür*; a. *wasserhaltiges:* Durch Verdampfen einer salzs. Lösung von Yttererde im Wasserbade, Lösen des Rückstandes im Alkohol und langsames Verdunsten über Schwefelsäure erhält man wohlausgebildete rhombische Tafeln des zerfliefslichen Salzes YCl + 6HO. b. *wasserfreies Chlorür* YCl läfst sich nur durch Glühen der mit Kohle gemengten Yttererde im Chlorstrom, oder durch Erhitzen des Chlorammonium-Chloryttriums darstellen. Beim Entwässern des wasserhaltigen Salzes oder beim Glühen der Yttererde in Salzsäure oder Chlorgas bleibt unlösliches basisches Chlorür 2YO, YCl zurück. Das Yttriumchlorür bildet eine durchscheinende Masse von krystallinischem Bruch, es ist nicht flüchtig, zerfliefst schnell an der Luft und verbindet sich mit anderen Chloriden zu Doppelsalzen. Quecksilberchlorid wird von einer Lösung desselben leicht aufgenommen; beim Verdunsten über Schwefelsäure bleiben zerfliefsliche, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle von *Quecksilberchlorid-Chloryttrium* YCl, 2HgCl + 6HO zurück. — *Yttriumjodür* YJ wird durch Verdunsten einer Lösung von Yttererde in Jodwasserstoffsäure in zerfliefslichen, leicht in Alkohol löslichen Krystallen erhalten. — *Yttriumfluorür* wird durch Fluorwasserstoff oder lösliche Fluormetalle aus Yttererdelösungen als gelatinöser, in überschüssiger Flufssäure unlöslicher Niederschlag gefällt. Ungeglüht ist es in Mineralsäuren löslich, geglüht wird es nur von concentrirter Schwefelsäure zersetzt. — *Kieselfluoryttrium* und *Yttriumcyanür* sind unbeständige und durch Abdampfen der Lösungen zersetzbare Verbindungen. — *Ferrocyanyttrium* Cfy, 2Y krystallisirt beim langsamen Verdunsten einer durch anhaltendes Kochen von Yttererde mit Berlinerblau erhaltenen Lösung in gut ausgebildeten, nicht verwitternden Krystallen; in Wasser sind sie mit gelber Farbe, in Alkohol nicht löslich. — Ferrocyankalium erzeugt in den Lösungen der Ytterderdesalze

einen körnig-krystallinischen Niederschlag, welcher getrocknet ein weifses schwer lösliches Pulver bildet. Popp betrachtet denselben als ein Doppelsalz von der Formel Cfy, 2K + Cfy, 2Y. — *Schwefels. Yttererde.* Die kalt gesättigte Lösung der Yttererde in Schwefelsäure trübt sich schon bei 30° bis 40° durch Ausscheidung des Salzes, welche in der Siedehitze fast vollständig ist. Das durch Erwärmen bei niederen und höheren Temperaturen gefällte schwefels. Salz hat dieselbe, der Formel $2(YO, SO_3) + 5HO$ entsprechende Zusammensetzung, es besitzt eine schwach röthliche Farbe, die es mit dem Krystallwasser bei etwa 180° verliert; entwässert ist es in kaltem Wasser leicht löslich; beim Glühen hinterläfst es eine schwerlösliche basische Verbindung. Durch Verdampfen über Schwefelsäure bei 6° bis 10° erhielt Popp Krystallkrusten mit dem von Delafontaine gefundenen Wassergehalt $3(YO, SO_3) + 8HO$ (vgl. S. 198). — Eine Lösung von schwefels. Kali und schwefels. Yttererde giebt beim Ueberschichten mit Alkohol Krystalle des Doppelsalzes $KO, SO_3 + YO, SO_3$, die einen geringen, 6 pC. betragenden Wassergehalt beim Liegen an der Luft verlieren. Die kalt gesättigte Lösung dieser Krystalle wird durch Erhitzen unter Ausscheidung von schwefels. Yttererde zersetzt. Mit schwefels. Natron läfst sich die schwefels. Yttererde zusammenschmelzen, mit schwefels. Magnesia verbindet sie sich nicht. — *Selens. Yttererde* $2(YO, SeO_3) + 5HO$ wird durch Verdunsten der Lösung (krystallisirt?) erhalten und unterscheidet sich von dem schwefels. Salz durch seine Leichtlöslichkeit in höherer Temperatur. — *Salpeters. Salz* $YO, NO_5 + 3HO$ bleibt bei dem Verdunsten der alkoholischen Lösung in gut ausgebildeten zerfliefslichen rhombischen Tafeln zurück. Die Krystalle schmelzen bei 100° bis 120° in ihrem Krystallwasser und geben dasselbe bei 160° bis 170° vollständig ab. Die wässerige Lösung hinterläfst beim Verdampfen einen Syrup. — *Kohlens. Yttererde* $YO, CO_2 + 3HO$ hat

Yttererde. die von Berlin (1) angegebenen Eigenschaften; sie wird nur durch Fällung mit kohlens. Ammoniak vollkommen rein (alkalifrei) erhalten und hinterläfst dann beim Glühen kohlensäurefreie Yttererde. In überschüssigen kohlens. Alkalien ist sie etwas löslich. — *Phosphors. Yttererde* wird durch phosphors. Natron aus Yttererdelösungen als amorpher, nach dem Trocknen röthlicher Niederschlag gefällt; längeres Kochen mit Wasser zersetzt sie in ein lösliches saures und ein unlösliches basisches Salz. Letzteres hat die Formel $3YO, PO_5 + 5HO$. — *Chlors. Yttererde* wird durch Doppelzersetzung von chlors. Baryt mit schwefels. Yttererde, Abscheidung des Barytüberschusses durch verdünnte Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung in Krystallblättchen erhalten. — Die *arsens.* und *chroms.* Salze hat Popp nicht näher untersucht; neutrales chroms. Kali fällt aus neutralen Yttererdelösungen einen gelben basischen Niederschlag, das sauer reagirende Filtrat giebt beim Erhitzen eine neue Fällung. Aus neutral erhaltenen Lösungen läfst sich die Yttererde durch neutrale chroms. Alkalien vollständig abscheiden. — Für das *essigs.* und *oxals.* Salz bestätigt Popp Berlin's Angaben, doch fand Er das essigs. Salz in wasserfreiem Alkohol unlöslich und seine rosenrothe Färbung verlor es durch Umkrystallisiren nicht. — *Oxals. Yttererde-Kali*, $KO, YO, C_4O_6 + 6HO$, scheidet sich in warzigen Krystallgruppen ab, wenn eine mäfsig concentrirte Lösung von oxals. Kali in der Wärme mit oxals. Yttererde gesättigt und der Abkühlung überlassen wird; es ist nicht unzersetzt in Wasser löslich. — *Citrons. Yttererde.* a) Dreibasisches Salz, $3YO, C_{12}H_5O_{11} + 14HO$, wird durch citrons. Natron aus einer Lösung von essigs. Yttererde gefällt. Der entstehende Niederschlag löst sich anfänglich beim Umrühren wieder auf, später wird er bleibend, in

(1) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., II, 278.

überschüssigem Natronsalz ist er wieder löslich. Er ist voluminös, krystallinisch, schwer löslich in Wasser und zwar noch weniger in der Wärme als in der Kälte. Von verdünnter Essigsäure und von Mineralsäuren, Ammoniak, Chlorammonium, kalter Kalilauge wird das Salz leicht aufgenommen, frisch gefällt auch von einer erwärmten wässerigen Lösung von Citronsäure. Erhitzt man diese citrons. Lösung zum Sieden, so scheidet sich dreibasisches Salz mit geringerem Wassergehalt, der Formel 3YO, $C_{12}H_5O_{11}$ + 7HO entsprechend, aus; beim Erkalten löst sich dasselbe wieder auf. Wird die citrons. Lösung des dreibasischen Salzes bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur verdampft, so krystallisirt zweibasisches Salz in kleinen Blättchen von der Zusammensetzung 2YO, HO, $C_{12}H_5O_{11}$ + 8HO. Letzteres scheint sich nach diesem Verhalten bei höherer Temperatur in dreibasisches Salz und freie Säure zu zersetzen. — Neutrale *weins. Yttererde*, 2YO, $C_8H_4O_{10}$ + 8HO, wird durch Zusatz des neutralen Kalisalzes zu essigs. Yttererde als voluminöser, in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem dreibasischen citrons. Salz sehr ähnlicher Niederschlag gefällt. Löst man das frisch gefällte Salz in der genau erforderlichen Menge von Weinsäure, so scheidet sich das saure Salz, YO, HO, $C_8H_4O_{10}$, nach kurzer Zeit vollständig als schwerer krystallinischer Niederschlag ab. Es ist in Wasser unlöslich. — *Butters. Yttererde*, YO, $C_8H_7O_3$ + 2HO, wird durch Verdampfen der Lösung in blätterigen, leicht in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol löslichen, bei 140° schmelzbaren Krystallen erhalten. Mit einem weiteren Aequivalent Buttersäure verbindet es sich zu saurem butters. Salz, das in Wasser nicht löslich ist und aus seiner alkoholischen oder ätherischen Lösung durch Wasserzusatz als schwere ölige Flüssigkeit abgeschieden wird. — *Bernsteins. Yttererde*, 2YO, $C_8H_4O_6$ + 3HO, wird aus einer Lösung von essigs. Thonerde durch bernsteins. Ammoniak in der Siedehitze (nicht in der Kälte) als blätterig-krystallinisches Pulver gefällt.

Yttererde.

Das Salz verliert seinen Wassergehalt bei 160°; in kaltem und heifsem Wasser ist es schwerlöslich, in Chlorammonium unlöslich, in verdünnten Säuren dagegen leichtlöslich. — Die Verbindungen der Yttererde mit Traubensäure, Chinasäure, Gerbsäure und Harnsäure sind schwerlöslich, sie bilden mit den entsprechenden Alkalisalzen lösliche Doppelsalze.

Aluminium. Ein zerriebenes Gemenge von 1 Th. Blatt-Aluminium (oder auch feinzertheiltes Eisen und Zink) und 3 Th. Quecksilberchlorid erhitzt sich, nach R. Böttger (1), auf Zusatz einiger Tropfen Wasser unter Bildung eines Amalgams der genannten Metalle. In einer Auflösung von Platinchlorid bewirkt das Aluminium sogleich unter Wasserstoffentwickelung eine Abscheidung von Platinschwarz, in Goldchlorid eine solche von fein zertheiltem metallischem Gold. Dünnes Blatt-Aluminium entzündet sich in Chlorgas unter Verbreitung eines intensiven weifsen Lichts erst dann, wenn man das Metall um eine messingene Klaviersaite wickelt, an welcher etwas unächtes Blattgold befestigt ist.

Aluminiumverbindungen. Künstlichen Corund erhielt Hautefeuille (2), indem Er über geglühte amorphe Thonerde, welche in einer Platinröhre zum heftigsten, die Erweichungstemperatur des Porcellans fast erreichenden, Glühen erhitzt wurde, während mehrerer Stunden einen anhaltenden Strom von mit Fluorwasserstoff und Wasserdampf beladenem Stickgas leitete. Der stark erhitzte Theil der Röhre war nach Beendigung des Versuchs im Inneren mit krystallisirter reiner Thonerde, von der Form des vulkanischen Eisenglanzes und der Härte des Corunds bedeckt (die Krystalle bilden sich auf Unkosten der kleineren in um so gröfseren Individuen aus, je länger das Erhitzen dauert); der aus dem

(1) Aus dem polytechn. Notizblatt XIX, 257 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 672. — (2) Ann. ch. phys. [4] IV, 153.

Ofen ragende weniger erhitzte Theil der Röhre enthielt nur Fluoraluminium in schön krystallinischen Massen. — Hautefeuille betrachtet die Bildung des Fluoraluminiums in diesem Versuche als Beweis dafür, dafs bei der Krystallisation amorpher Oxyde unter dem Einflufs von Salzsäure oder Fluorwasserstoff in hoher Temperatur zuerst die entsprechenden Haloïdverbindungen entstehen. (Vgl. bei Titansäure S. 214 ff.)

Wasium und Thorium.

Das von Bahr beschriebene *Wasiumoxyd* (1) war von Nicklès (2) als didym- und terbiumoxydhaltige Yttererde, von Delafontaine (3) als ein Gemenge von Ceritoxyden betrachtet worden. Popp (4) fand die Eigenschaften des Wasiumoxydes mit denen eines Gemenges von Ceritoxyden und Yttererde übereinstimmend. J. F. Bahr (5) hat dagegen bei einer genaueren Untersuchung dessen wahrscheinliche Identität mit Thorerde erkannt. Das spec. Gew. einer nach Ebelmen's Verfahren aus verdampfender Borsäure krystallisirten Probe fand Derselbe jetzt = 9,769; die früheren Bestimmungen, welche das spec. Gew. 7,3 ergeben hatten (6), waren mit sehr unreinem Oxyd ausgeführt. Bahr hat bei der Thorerde wesentliche Abweichungen von dem für dieselbe bis jetzt angenommenen Verhalten beobachtet. Insbesondere geht die geglühte Thorerde beim Verdampfen mit Salzsäure oder Salpetersäure vollständig in das entsprechende Salz über, welches als firnifsähnliche, in Wasser leicht und klar lösliche Masse zurückbleibt und aus seiner wässerigen Auflösung durch Säuren wieder gefällt wird, welche Eigenschaft Bahr als characteristisch für Wasiumoxyd betrachtet hatte. Auch die oxals. Thorerde zeigt das für das Wasiumsalz be-

(1) Jahresber. f. 1863, 199. — (2) Ebendaselbst 201. — (3) Ebendaselbst. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 364; J. pharm. [3] XLVI, 304. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 227; Bull. soc. chim. [2] III, 281. — (6) Die in der ersten Mittheilung gegebene Zahl 3,726 beruht, wie Bahr bemerkt, auf einem Schreibfehler.

schriebene Verhalten. Eine eingehendere Characteristik der Thorerde hat Bahr in Aussicht gestellt.

Neue Erde.

C. Bischof (1) glaubt in einem Kalkmineral eine neue Erde beobachtet zu haben, welche sich durch ein in Wasser etwas lösliches Oxydhydrat, ein krystallisirbares schwerlösliches schwefels. Salz und eine entsprechende sehr flüchtige Chlorverbindung auszeichnet.

Siliciummetalle.

C. A. Winkler (2) hat Mittheilung über Siliciummetalle gemacht. Die Alkalimetalle, sowie Zink (3), Blei und Quecksilber verbinden sich nach Seinen Beobachtungen nicht mit dem Silicium (auf treibendem Blei wird dasselbe rasch zu Kieselsäure oxydirt; beim Zusammenschmelzen von Aluminium und Zink unter Kryolith und Quarzpulver trat heftige Explosion ein); Aluminium, Antimon, Wismuth, Zinn, Kupfer, Silber, Gold und Platin dagegen leicht. Die Siliciummetalle (sie wurden meist durch Zusammenschmelzen des Metalls mit Silicium unter Kryolith dargestellt) sind den Arsenmetallen ähnlich, mehr oder weniger grau, spröde, krystallinisch und leicht schmelzbar. Deutliche Krystalle konnte Winkler in keinem Falle erhalten. — Bezüglich der Einzelheiten beschränken wir uns auf Folgendes. Aluminium nimmt, wenn es durch

(1) Vorläufige Notiz Pogg. Ann. CXXII, 646; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 667; Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 419; Chem. News X, 195. — (2) J. pr. Chem. XCI, 193; Chem. Centr. 1864, 774; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] II, 82; J. pharm. [3] XLV, 553. Zur Darstellung des Siliciums schichtet Winkler ein inniges Gemenge von 10 Th. Kryolith und 6 Th. fein gepulvertem Quarz mit 2 Th. Aluminium im Thontiegel, bedeckt die Mischung mit Chlornatrium und setzt das Ganze einer halbstündigen Hellrothglühhitze aus. Die nach dem Zerschlagen des Tiegels blosgelegten Kugeln sind in bekannter Weise zu reinigen. Das spec. Gew. des so erhaltenen, bis auf einen spurweisen Eisengehalt reinen Siliciums fand Winkler = 2,194 bis 2,197. Rasch zu gelindem Glühen erhitzt, zeigte es meistens Erglimmen ohne Gewichtszunahme. — (3) Ueber das Verhalten des Siliciums zu Zink vgl. Jahresber. f. 1857, 160, über Siliciumkupfer Jahresber. f. 1857, 161; f. 1863, 202.

Siliciummetalle.

wiederholtes Umschmelzen mit Kryolith und Quarz völlig mit Silicium gesättigt und mit Siliciumkrystallen durchsetzt ist, mehr als sein doppeltes Gewicht von demselben auf, dem durch die Formel Al_2Si_3 ausgedrückten Verhältniſs nahezu entsprechend (1). — Silicium-Kupfer mit 5 pC. Silicium ist gelblich, mit 10 pC. goldgelb, mit 20-30 pC. grau, sehr hart und spröde, mit 50 pC. von der Härte des Stahls und auſserordentlicher Sprödigkeit. Silber und Gold werden schon durch einen Gehalt von 2-3 pC. Silicium spröde. Durch Zusammenschmelzen von Platin mit überschüssigem Silicium unter Kryolith wurde ein weiſses, auf dem Bruch graues krystallinisches Product erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel $PtSi_3$ entsprach; in der Schlacke fand sich noch unverbundenes Silicium. Eisen, Nickel und Kobalt gaben nur gesinterte Massen; bei der Reduction der Metalloxyde durch Aluminium unter Zusatz von Kryolith und Quarzpulver waren die ausgeschmolzenen regulinischen Körner silicium- und aluminiumhaltig. — Arsen verbindet sich mit Silicium nicht direct; *Arsensilicium*, Si_6As, wird jedoch erhalten, indem man Arsensiliciumzink (s. unten) mit Salzsäure zersetzt, den Rückstand zur Verflüchtigung von braunem Wasserstoffarsen im Wasserstoffstrom gelinde glüht und successiv mit kochender Salzsäure und Salpetersäure, zuletzt mit Kalilauge behandelt. Es bleibt hiernach als schwarzgraues krystallinisches Pulver zurück, das weder durch Glühen bei Luftzutritt, noch durch concentrirte Säuren verändert wird. Kochende Kalilauge greift es

(1) Winkler beobachtete, als Er eine aluminiumreichere Legirung, um den gröſseren Theil des unverbundenen Aluminiums abzuscheiden, bis zum Weiſsglühen erhitzte und dann in kaltes Wasser goſs, unter dem Wasserspiegel eine Lichterscheinung. Das Silicium blieb, nachdem die siliciumreichere Legirung mit Salzsäure behandelt war, in der Graphitmodification und mit dem spec. Gew. 2,004 zurück. Bei langsamer Abkühlung und, wie Winkler glaubt, auch wenn die in kaltes Wasser zu gieſsende Mischung nur bis zur Rothgluth erhitzt wird, erhält man es nach Demselben stets in der Diamantform.

langsam an, schmelzende caustische oder kohlens. Alkalien oxydiren es rasch zu arsens. und kiesels. Salz. — Durch Zusammenschmelzen der Metalle mit überschüssigem Silicium und Arsen unter Kryolith und Chlornatrium hat Winkler die Arsensiliciumverbindungen von Zink, Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Zinn, Silber, Gold und Platin dargestellt. Sie sind sämmtlich grauweiſs, krystallinisch und spröde. Winkler formulirt die Zusammensetzung einiger derselben nach Seinen Analysen in folgender Weise :

Arsensiliciumkupfer = $Cu_4As + Si_6As$
" -eisen = $Fe_2As + Si_6As$
" -kobalt = $Co_2As + Si_6As$
" -nickel = $Ni_2As + Si_6As$.

Kieselsäure.

Th. Scheerer (1) findet bei der Discussion der Gründe, welche aus den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Kieselsäure für die Formel SiO_3 (Si = 21) oder die Formel SiO_2 (Si = 14) hergeleitet worden sind, daſs die Formel SiO_3 vom chemischen Gesichtspunkte aus die allein berechtigte ist (2). Er hält es für unzulässig, auf die einseitige Betrachtung physikalischer Eigenschaften hin über chemische Zusammensetzung zu entscheiden; insbesondere haben nach Seiner Ansicht die aus dem Isomorphismus der Fluorsilicium- und Fluorzinnverbindungen, sowie die aus der Dampfdichte des Chlorsiliciums gezogenen Folgerungen keine Bedeutung, weil in gleich krystallisirten Körpern keineswegs stets eine gleiche Zahl von Atomen in gleicher Gruppirungsweise anzunehmen sei, und die Dampfdichten sich bis jetzt einem als allgemein und nothwendig gültig erkannten Gesetz nicht unterordnen. — Scheerer hat gelegentlich dieser Erörterungen einige Versuche mitgetheilt, welche Er zur Darstellung des früher (3) nicht erhaltenen einfach-kiesels. Natrons an-

(1) J. pr. Chem. XCI, 415; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 740. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1847-48, 399; f. 1854, 338; f. 1856, 352; f. 1857, 161; f. 1858, 144; f. 1860, 144; f. 1861, 28, 208. — (3) Jahresber. f. 1860, 143.

stellte und die auch jetzt den gewünschten Erfolg nicht hatten. Beim Kochen von amorpher Kieselsäure mit einer Lösung von überschüssigem kohlens. Natron entweicht in Folge der Bildung von anderthalbfach-kohlens. Salz fast keine Kohlensäure; wendet man nur wenig kohlens. Natron an, so wird Kohlensäure ausgetrieben, aber nicht die ganze durch Kieselsäure verdrängte Menge. Durch Sättigen einer siedenden Lösung von Aetznatron mit amorpher Kieselsäure, Zusatz von Alkohol zur verdünnten Lösung bis zur Bildung eines reichlichen Niederschlags, Auswaschen desselben mit verdünntem Alkohol, Pressen zwischen Filtrirpapier und Trocknen über Schwefelsäure erhielt Scheerer das zweifachs. Salz, $NaO, 2SiO_2 + 3HO$. Bei 100° verliert dasselbe 1 Drittheil seines Wassergehaltes, beim Glühen wird es unter starkem Aufblähen wasserfrei.

Constitution der Silicate.

A. Wurtz hatte früher (1) die Ansicht ausgesprochen, dafs das Silicium (Si = 28) als vieratomiges Element sich wie andere mehratomige Elemente in Verbindungen anhäufen könne; Er hatte an zahlreichen Beispielen gezeigt, wie die Zusammensetzung vieler natürlicher Silicate unter der Annahme solcher Polysiliciumverbindungen sich in systematischer und einfacher Weise ausdrücken läfst. — Von derselben Betrachtungsweise ausgehend hat C. Weltzien (2) eine vollständige Uebersicht der von der Kieselsäure ableitbaren künstlichen und natürlichen Siliciumverbindungen gegeben. In dem von Ihm adoptirten Schema sind die als Muttersubstanzen betrachteten Polysiliciumsäuren nach der Zahl der in denselben enthaltenen Siliciumatome in Klassen, und nach der Zahl ihrer durch basische Atome ersetzbaren Wasserstoffatome in Ordnungen getheilt. Die Klassen tragen die Namen : Mono-, Di-, Tri-,

(1) Rép. chim. pure II, 449; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 355; auch in Dessen Leçons de philosophie chimique, Paris 1864, S. 180. — (2) In Seiner Schrift : Systematische Uebersicht der Silicate. Giefsen 1864.

Constitution der Silicate.

Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa-, Ennasiliciumsäure; die Ordnungen sind durch Nummern bezeichnet, welche die Zahl der Wassermolecüle angeben, deren Elemente die Säuren enthalten. Es ist z. B. die

1te Monosiliciumsäure	4te Monosiliciumsäure	1te Tetrasiliciumsäure	7te Tetrasiliciumsäure	5te Ennasiliciumsäure
$\left.\begin{matrix} Si \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3$	$\left.\begin{matrix} Si \\ H_8 \end{matrix}\right\} \Theta_6$	$\left.\begin{matrix} Si_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_9$	$\left.\begin{matrix} Si_4 \\ H_{14} \end{matrix}\right\} \Theta_{15}$	$\left.\begin{matrix} Si_9 \\ H_{10} \end{matrix}\right\} \Theta_{23}$

Diejenigen Polysiliciumsäuren, welche ebensoviel Wasserstoffatome enthalten als die Verwandtschaftseinheiten der vorhandenen Siliciumatome betragen, nennt Weltzien die *Orthosäuren* (1) der Klassen; sie entsprechen den neutralen Salzen von gleichem Siliciumgehalt, z. B. Orthotrisiliciumsäure $\left.\begin{matrix} Si_3 \\ H_{12} \end{matrix}\right\} \Theta_{12}$; Orthoennasiliciumsäure $\left.\begin{matrix} Si_9 \\ H_{36} \end{matrix}\right\} \Theta_{36}$. — In den einzelnen Ordnungen sind weitere Unterabtheilungen durch die Anwendung verschiedener Typen, je nachdem die Wasserstoffatome durch Radicale von gleicher oder verschiedener Atomigkeit ersetzt werden, gegeben; innerhalb der einzelnen Typen sind Varietäten unterschieden, welche durch gegenseitige Substitution gleichwerthiger Radicale oder durch Hinzutritt von Wasser entstehen; der Wassergehalt der Silicate ist vorläufig überall als molecular angelagertes Krystallwasser betrachtet. Folgende Beispiele zeigen die Anwendung des Systems auf specielle Fälle (All = Al_4 = 54,8; vgl. S. 15).

4te Hexasiliciumsäure $\left.\begin{matrix} Si_6 \\ H_8 \end{matrix}\right\} \Theta_{16}$

Typus	Orthoklas	Typus	Desmin
$\left.\begin{matrix} Si_6 \\ R^{VI} \\ R'_2 \end{matrix}\right\} \Theta_{16}$	$\left.\begin{matrix} Si_6 \\ All^{VI} \\ K_2 \end{matrix}\right\} \Theta_{16}$	$\left.\begin{matrix} Si_6 \\ R^{VI} \\ R'' \end{matrix}\right\} \Theta_{16}$	$\left.\begin{matrix} Si_6 \\ All^{VI} \\ Ca \end{matrix}\right\} \Theta_{16} + 6\,H_2\Theta.$

Künstlicher Enstatit.

P. Hautefeuille (2) erhielt künstlichen *Enstatit* (3) ($MgO, SiO_2 = 3\,MgO, 2\,SiO_3$) durch mehrtägiges Erhitzen von Kieselsäure mit Chlormagnesium, bis nahe zur Ver-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 151. — (2) Ann. ch. phys. [4] IV, 175; Compt. rend. LIX, 734; Instit. 1864, 347; Bull. soc. chim. [2] III, 67; Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 168. — (3) Jahresber. f. 1855, 928.

flüchtigungstemperatur des letzteren, in farblosen prismatischen Krystallen des rhombischen Systems, in ihrer Dichte (3,11) mit der natürlichen Verbindung übereinstimmend und nahezu von der der Formel entsprechenden Zusammensetzung (gefund. : MgO 41,3 pC.; SiO_3 58,7 pC.; berechn. : MgO 40 pC.; SiO_3 60 pC.). Setzt man dem Gemenge noch Magnesia zu, so treten neben dem Enstatit magnesiareichere (nach Hautefeuille's Vermuthung Peridot-) Krystalle auf.

Kieselfluorlithium.

Kieselfluorlithium, LiFl, $SiFl_2 + 2HO$, erhält man, nach Fr. Stolba (1), durch wiederholtes Verdampfen (und Abfiltriren der hierbei ausgeschiedenen Kieselerde) einer Lösung von kohlens. Lithion in einem geringen Ueberschufs von wässeriger Kieselflufssäure und Trennung der sich ausscheidenden Salzkrusten von der Mutterlauge. Das Salz krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in wasserhellen, vierseitigen, schief abgestumpften Prismen oder unregelmäfsig sechsseitigen Tafeln, welche sich bei mittlerer Temperatur in 1,9 Th. Wasser und auch in Weingeist, aber nicht in Aether oder Benzol lösen. Ihr spec. Gew. ist = 2,33. Bei 100° werden die Krystalle ohne Aenderung der Form wasserfrei, milchweifs und träger löslich; die Lösungen reagiren stark sauer. Seine Zusammensetzung läfst sich volumetrisch, wie die anderer Kieselfluormetalle (2) ermitteln.

Titan. Künstlich krystallisirte Titansäure.

Hautefeuille hat weitere Mittheilungen über die künstliche Darstellung krystallisirter Titanverbindungen gemacht (3). *Brookit* erhielt Derselbe (4) jetzt

(1) J. pr. Chem. XCI, 456; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 895; Bull. soc. chim. [2] II, 336; J. pharm. [3] XLVI, 75. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 677. — (3) Die im vorjährigen Berichte S. 211 angeführten und die hier folgenden Mittheilungen hat Hautefeuille in einer ausführl. Abhandl. Ann. ch. phys. [4] IV, 129 vereinigt. — (4) Compt. rend. LIX, 188; Instit. 1864, 237; Bull. soc. chim. [2] II, 194; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 194; im Ausz. Chem. Centr. 1865, 10; N. Arch. ph. nat. XXI, 294; Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 424.

Künstlich krystallisirte Titansäure.

1) durch Zersetzung des Titanfluorides mittelst Wasserdampf bei einer zwischen den Siedepunkten des Cadmiums und Zinks liegenden Temperatur. Mit reinem Titanfluorid gelingt der Versuch weniger leicht, als indem man auf geschmolzenes Fluortitankalium Salzsäuregas und Wasserdampf einwirken läfst. Der hierzu benutzte, in der Abhandlung durch Zeichnung verdeutlichte Apparat besteht aus einer weiten Porcellanröhre, die verkorkt und mit Zu- und Ableitungsröhren versehen ist, und in welche zwei in einander geschobene Platinröhren eingefügt sind; die engere derselben enthält die Platinschale mit dem Kaliumsalz und dient als Zuleitungsröhre für das Salzsäuregas; die etwas weitere nimmt die Mitte des Porcellanrohres ein. Zuerst werden Salzsäuregas und trockener Wasserstoff, später, wenn der Apparat Glühhitze angenommen hat, Salzsäuregas und feuchter Wasserstoff zugeleitet. Die ganze Menge der gebildeten Titansäure findet sich nach Beendigung des Versuchs an der inneren Wandung des weiteren Platinrohres in stahlblauen, im durchfallenden Lichte lavendelblauen Krystallen von der Form des natürlichen Brookits und dem spec. Gew. 4,1 abgelagert. 2) Brookit wird ferner erhalten, wenn Wasserdampf auf ein Gemenge von Titanchlorid und Fluorwasserstoff einwirkt. Hautefeuille leitete zu diesem Zweck in den angegebenen Apparat gleichzeitig mit Titanchlorid gesättigtes trockenes Salzsäuregas und trockenen Wasserstoff über Fluorkalium; wenn die Glühhitze erreicht war und Fluorsilicium aus dem Apparat austrat, wurde der trockene Wasserstoff durch feuchten ersetzt. 3) Brookit entsteht auch, wenn ein Gemenge von Titansäure und Fluorcalcium in einer Atmosphäre von Fluorsiliciumdampf, Salzsäuregas und Wasserdampf anhaltend bei schwacher Glühhitze im Schmelzen unterhalten wird. Als Apparat benutzte Hautefeuille eine senkrecht disponirte, an einem Ende verschlossene Thonröhre; am Boden derselben war die Platinschale mit der festen Mischung aufgestellt; in

Künstlich krystallisirte Titansäure.

drei seitliche Oeffnungen waren die Porcellanröhren zum Zuleiten der Dämpfe eingefügt. Das untere, am stärksten erhitzte Drittheil der Röhre war mit Krystallen von Rutil, das mittlere mit solchen von Brookit und einem pulverigen Anflug von Titansäure und Kieselsäure bedeckt, in welchem auch einzelne Anataskrystalle eingemengt schienen. — Wenn das Fluortitan bei möglichst niedriger, nicht über den Siedepunkt des Cadmiums steigender Temperatur durch Wasserdampf zersetzt wird, so tritt die Titansäure in wohl ausgebildeten, violett oder blau gefärbten (1) Octaëdern von der Form des *Anatases* und dem spec. Gew. 3,7 bis 3,9 auf (bei nur wenig höherer Temperatur entsteht immer Brookit). Ersetzt man den feuchten Wasserstoff durch feuchte atmosphärische Luft, so sind die Krystalle farblos; die Färbung der natürlichen Anataskrystalle ist demnach für dieselben nicht wesentlich. — Als allgemeines Resultat von Hautefeuille's Versuchen ergiebt sich, daſs amorphe Titansäure durch Vermittelung der Salzsäure nur bei den höchsten Temperaturen in krystallinische und zwar immer in Rutil übergeht, daſs dagegen unter dem Einfluſs von Fluorwasserstoff bei der schwächsten Glühhitze Anatas, bei stärkerer Brookit und in sehr hohen Temperaturen Rutil entsteht. Hautefeuille erörtert noch, daſs alle von Ihm zur Darstellung künstlich krystallisirter Titansäure angewandten Methoden sich auf folgende zwei zurückführen lassen : 1) Zersetzung des Titanchlorides oder Fluorides durch Wasserdampf und 2) Krystallisirenlassen der amorphen Titansäure in einer

(1) Die violette Färbung des Anatases rührt nach Hautefeuille s. Th. von blauem Titanoxyd, s. Th. von einer kleinen Menge des purpurrothen *Titansesquifluorürs* her. Im reinen Zustand ist dieses in Wasser löslich; es wird erhalten, indem man mit Salzsäuregas gemischten Wasserstoff über Fluortitankalium leitet, das in einem Platinapparat erhitzt wird. — Das unreine, bei der Darstellung des Anatases entstehende Reductionsproduct ist violett, amorph, unlöslich in Wasser und giebt beim Erhitzen an der Luft reichliche Dämpfe von Titanfluorid.

Atmosphäre von Chlor- oder Fluorwasserstoff. Dafs auch diese zweite Methode nur eine Modification der ersten ist (sofern vorübergehend Titanchlorid oder -fluorid und Wasser gebildet werden, welche sich wieder umsetzen), hat Hautefeuille durch einen Versuch mit Thonerde und Fluorwasserstoff bewiesen. (Vgl. S. 206.)

Künstlich krystallisirte titans. Salze.

Ueber die künstliche Darstellung krystallisirter Titansäureverbindungen hat Hautefeuille (1) Folgendes mitgetheilt. *Titanit* bildet sich bei mehrstündigem heftigem Glühen eines mit geschmolzenem Chlorcalcium bedeckten Gemenges von 3 Th. Kieselsäure und 4 Th. Titansäure im Platintiegel. Die Krystalle sind um so besser ausgebildet, je langsamer das Chlorcalcium einwirkt; sie werden um so gröfser, je länger das Erhitzen dauert. (Wendet man gröblich gepulverten Rutil an und erhitzt man die Mischung während einiger Tage im Kohlentiegel, so findet man nach dem Auslaugen des Productes mit verdünnter Salzsäure die Rutilfragmente mit durch Gröfse und Glanz ausgezeichneten Titanitkrystallen überdeckt.) Reinere Krystalle fand Hautefeuille in Krystallform, spec. Gew. (3,45) und Zusammensetzung mit natürlichem Titanit übereinstimmend; meistens sind dieselben mit neugebildetem Rutil und mit einer opaken kieselsäurereichen Substanz innig gemengt. — Setzt man bei der Darstellung des Titanits eine kleine Menge Manganchlorür zu, so erhält man die dem *Greenovit* entsprechende Modification (die Analyse ergab SiO_3 31,9 pC.; TiO_2 38,5 pC.; CaO 20,7 pC.; MnO 8,9 pC.) — Versuche, den Kalk im Titanit durch Baryt, Magnesia, Manganoxydul oder Kali zu ersetzen, ergaben ein negatives Resultat; nur mit Chlorbaryum wurden einige durchwachsene Krystalle vom Ansehen des Greenovits, gemengt mit Rutil und kiesels. Baryt, erhalten. — In einer Atmosphäre von Wasserdampf wird

(1) Compt. rend. LIX, 698, 732; Instit. 1864, 337, 346; Bull. soc. chim. [2] III, 64, 66; Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 23, 165.

Künstlich krystallisirte titans. Salze

der Titanit in der schmelzenden Mischung in *Perowskit* verwandelt. Man erhitzt zur Darstellung dieser Verbindung das Gemenge in einer Platinschale, die in einen Thontiegel eingesetzt ist, in welchen durch ein luftdicht eingefügtes Rohr ein Strom von Wasserdampf und Kohlensäure eingeleitet wird, einige Stunden zu heftigem Rothglühen und isolirt die Krystalle aus dem geschmolzenen Product durch wiederholte Behandlung desselben mit sehr verdünnter Salzsäure und mit Kalilauge (schönere Krystalle bilden sich, wenn man die Kohlensäure durch mit Wasserdampf und Salzsäure gesättigte Luft ersetzt; an der Oberfläche der Mischung entstehen hierbei immer Rutilkrystalle). — Der so erhaltene Perowskit erscheint in lichtgelben quadratischen Tafeln von lebhaftem Fettglanz und dem spec. Gew. 4,0. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel CaO, TiO_2. — Erhitzt man Titansäure mit dem 10fachen Gewicht Chlormagnesium und einer kleinen Menge Chlorammonium bei Luftabschlufs kurze Zeit zum Weifsglühen und laugt nun das Schmelzproduct mit essigsäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser aus, so bleibt krystallisirte *titans. Magnesia* in glänzenden, sechsseitigen, wahrscheinlich dem rhombischen System angehörenden und durch Spuren von Mangan röthlich gefärbten Tafeln zurück. Sie ritzen Glas, haben das spec. Gew. 3,91 und die Zusammensetzung MgO, TiO_2. (Unterläfst man bei der Darstellung den Zusatz von Chlorammonium, so ist der Magnesiagehalt der Krystalle etwas gröfser.) *Zweibasisch-titans. Magnesia*, $2 MgO, TiO_2$, bildet sich beim Schmelzen eines Gemenges von 2 Th. Titansäure, 1 Th. Magnesia und 10 Th. Chlormagnesium. Durch Behandeln des Schmelzproductes mit vielem Wasser, Abschlämmen der leichteren Substanzen und Erhitzen des Rückstandes mit verdünnter Essigsäure, bis alle blätterigen Gebilde gelöst sind, erhält man die Verbindung in regulären Octaëdern von grofsem Glanz; sie sind härter als Glas und haben das spec. Gew. 3,52. — In gleicher Weise (mit einer

Künstlich krystallisirte titans. Salze.

Mischung von 2 Th. Titansäure, 5 Th. Eisenfluorür und einem grofsen Ueberschufs von Chlornatrium) läfst sich das *zweibasisch-titans. Eisenoxydul*, $2FeO, TiO_2$, darstellen. Es bildet sehr kleine, prismatische, stahlglänzende Krystalle von dunkler Purpurfarbe; zerrieben erscheinen sie ockergelb. Ihr spec. Gew. ist = 4,37; sie sind nicht magnetisch und enthalten kein Eisenoxyd (bei ihrer Darstellung setzten sich im oberen Theil des Thontiegels Octaëder von Eisenoxyduloxyd an, durch Verflüchtigung und Zersetzung des Fluorürs gebildet). Führt man die Schmelzung in einer offenen Schale aus, so erhält man nur Rutil und krystallinisches Eisenoxyd. — *Zweibasisch-titans. Manganoxydul* bildet sich beim Erhitzen von Titansäure mit Fluormangan, aber immer gemengt mit dem blätterig krystallisirenden einfach-sauren Salz. Beide Verbindungen wurden nicht näher untersucht. — Hautefeuille erörtert schliefslich die Analogie in der Zusammensetzung der kiesels. und titans. Salze, von welchen Er die der Magnesia, des Eisen- und Manganoxyduls besonders hervorhebt.

Wolfram.

J. Persoz und Jules Persoz (1) theilen vorläufig und anschliefsend an die früheren Untersuchungen (2) mit, dafs es Ihnen gelungen sei, in dem Wolframmineral das Vorhandensein mehrerer Radicale darzuthun. Diese Radicale erzeugen Säuren von sehr verschiedenem Sauerstoffgehalt und eins derselben auch basische Oxyde, deren Salze theils farblos, theils gelb gefärbt seien.

Wolframsäure.

C. Marignac (3) kommt bei der Discussion der Ansicht, welche Persoz (4) bezüglich der Wolframsäure ausgesprochen hat, zu dem Ergebnifs, dafs sich aus der Zusammensetzung der wolframs. und metawolframs. Salze für die Säure die Formel WO_3 als die wahrscheinlichste

(1) Compt. rend. LVIII, 1196; Instit. 1864, 205; Bull. soc. chim. [2] II, 188; J. pr. Chem. XCII, 500. — (2) Jahresber. f. 1863, 218. — (3) Ann. ch. phys. [4] III, 66. — (4) Jahresber. f. 1863, 218.

ableitet. — V. Regnault (1) hat daran erinnert, dafs auch die spec. Wärme des Wolframs nur mit dieser Formel oder einem Multiplum derselben vereinbar ist.

C. D. Braun (2) bestätigt für das aus den Alkalisalzen durch Säuren in der Kälte gefällte lufttrockene Wolframsäurehydrat die von Riche (3) aufgestellte Formel $WO_3, 2HO$. Dasselbe verliert ohne Aenderung der weifsen Farbe beim Trocknen über Schwefelsäure noch 1 Aeq. Wasser und hat dann wie das gelbe Wolframsäurehydrat die Formel WO_3, HO. Beide, das gelbe und das weifse Hydrat, geben bei 100 bis 110° nochmals Wasser ab und gehen in ein weiteres gelbes Hydrat von der Formel $2WO_3, HO$ über.

Meta-wolframs. Ammoniak.

Für metawolframs. Ammoniak, welches nach dem von Scheibler (4) beschriebenen und von Persoz (5) modificirten Verfahren dargestellt war, hat Marignac (6) die Formel $NH_4O, 4WO_3 + 8HO$ bestätigt (7). Setzt man der warmen wässerigen Lösung des Salzes Alkohol zu, so bilden sich bei der Abkühlung monoklinometrische, durch Vorherrschen der Endflächen als rhomboïdale Blättchen ausgebildete Krystalle von der Formel $NH_4O, 4WO_3 + 6HO$. Die Lösung des metawolframs. Ammoniaks wird in der Kälte durch Salzsäure nicht gefällt (nur bei grofsem Ueberschufs von concentrirter Säure bildet sich ein krystallinisches Gemenge von Chlorammonium und saurem wolframs. Ammoniak), bei anhaltendem Sieden der Mischung scheidet sich unlösliche Wolframsäure ab; durch freiwilliges Verdunsten erhält man dagegen saures metawolframs. Ammoniak in sehr leicht verwitternden, wahrscheinlich triklinometrischen Krystallen von der Zusammen-

(1) Ann. ch. phys. [4] III, 71. — (2) J. pr. Chem. XCI, 89; Chem. Centr. 1864, 574; Bull. soc. chim. [2] I, 353. — (3) Jahresber. f. 1857, 187. — (4) Jahresber. f. 1860, 156; f. 1861, 219. — (5) Jahresber. f. 1863, 214. — (6) Ann. ch. phys [4] III, 71. — (7) Vgl. auch Jahresber. f. 1854, 344; f. 1857, 189.

setzung $3NH_4O, HO, 16WO_3 + 16HO$. Durch reines Wasser wird dieses Salz zersetzt; aus der verdunsteten Lösung krystallisirt zuerst neutrales Salz (dieses enthält einen kleinen Ueberschufs von Wolframsäure und verwittert leicht), später ein Gemenge von saurem Salz mit unlöslicher Wolframsäure.

Verbindungen von Wolframsäure und Kieselsäure.

C. Marignac (1) hat bei fortgesetzten Untersuchungen der Verbindungen von Kieselsäure mit Wolframsäure (2) die Existenz dreier verschiedener, wohl characterisirter Doppelsäuren erkannt. Die wichtigste und beständigste derselben ist die *Kieselduodeciwolframsäure* oder schlechtweg *Kieselwolframsäure* (*acide silicotungstique*), $SiO_2, 12WO_3$, welche bei dem Kochen von gelatinöser Kieselsäure mit einer Lösung von saurem wolframs. Kali oder Natron entsteht, sich aus ihren sehr löslichen und meistens gut krystallisirbaren Salzen leicht abscheiden läfst und zwei schön krystallisirende Hydrate bildet. Die *Kieseldeciwolframsäure* (*acide silicodécitungstique*), $SiO_2, 10WO_3$, wird unter gleichen Bedingungen mit saurem wolframs. Ammoniak erhalten. Sie ist schwieriger aus ihren Salzen zu isoliren und bildet kein krystallisirbares Hydrat. Ihre aufserordentlich löslichen Salze sind meistens unkrystallisirbar und zersetzen sich leicht; auch die freie Säure wird schon beim Verdampfen ihrer Lösung in der Wärme unter Ausscheidung einer kleinen Menge von Kieselsäure zerlegt. Hierbei entsteht eine dritte Säure, die in ihrer Zusammensetzung mit der Kieselwolframsäure übereinstimmt, in ihren Eigenschaften aber völlig von dieser verschieden ist. Marignac bezeichnet dieselbe als *Wolframkieselsäure* (*acide tungsto-*

(1) Ann. ch. phys. [4] III, 5; gekürzt in J. pr. Chem. XCIV, 366; Resumé der Resultate ohne Beschreibung der Salze in Compt. rend. LVIII, 809; Instit. 1864, 147; Bull. soc. chim. [2] II, 188; N. Arch. ph. nat. XX, 5; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 25; Chem. Centr. 1864, 820; Phil. Mag. [4] XXIX, 377; Chem. News IX, 238, 279. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 145; f. 1863, 216.

silicique) und unterscheidet sie durch die Formel $12 WO_3$, SiO_2. Ihr Hydrat ist krystallisirbar, leicht löslich und zerfliefslich; ihre mit den kieselwolframs. isomeren Salze unterscheiden sich von diesen durch Krystallform, Gehalt an Krystallwasser und gröfsere Löslichkeit. Alle diese Säuren bilden Salze mit 2 und mit 4 Atomen Basis, von welchen die ersteren am leichtesten krystallisiren und alkalische Reaction zeigen, gleichwohl aber, wegen ihrer Fähigkeit die kohlens. Salze der Alkalien zu zersetzen, als die sauren Salze zu betrachten sind. — Die Analyse dieser Verbindungen, welche wegen der unvollständigen Zersetzbarkeit derselben durch Salzsäure und Schwefelsäure Schwierigkeiten bietet, führte Marignac in folgender Weise aus. Die Lösung wird durch salpeters. Quecksilberoxydul gefällt, die Mischung zum Sieden erhitzt, mit Ammoniak bis zur schwärzlichen Färbung des Niederschlags versetzt und bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht; der nach Zusatz einiger Tropfen von salpeters. Quecksilberoxydul abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag hinterläfst nach dem Trocknen und Glühen die Gesammtmenge der Kieselsäure und Wolframsäure; die Base ist als salpeters. Salz nebst wenig salpeters. Quecksilberoxydul in der Lösung enthalten und wird durch Verdampfen mit Schwefelsäure und Glühen in schwefels. Salz verwandelt. Bei den kieselwolframs. Salzen gelingt die Abscheidung der Wolframsäure nach diesem Verfahren vollständig, bei den anderen Salzen geht dieselbe zu einem kleinen Theil in die Lösung über. Sie wird aus letzterer, wenn die Base eine alkalische ist, durch Verdampfen mit Schwefelsäure, Lösen des schwefels. Salzes in Wasser, Verdampfen mit Salzsäure und Wiederauflösen gewonnen; bei anderen Basen ist der Verdampfungsrückstand mit kohlens. Natron zu schmelzen, die Schmelze mit Wasser zu behandeln und die Wolframsäure sowohl im alkalischen Filtrat als in der unlöslichen Base durch Verdampfen mit Salzsäure und Wiederlösen in Wasser aufzusuchen. Um

Verbindungen von Wolframsäure und Kieselsäure.

Verbindungen von Wolframsäure und Kieselsäure.

das Gemenge von Kieselsäure und Wolframsäure zu zerlegen, schmilzt Marignac dasselbe mit dem dreifachen Gewicht sauren schwefels. Kali's bis zur vollständigen Lösung der Wolframsäure, entzieht der Schmelze durch Digestion mit Wasser das schwefels. Kali und behandelt den Rückstand mit einer Lösung von kohlens. Ammoniak, welche die durch Fluorwasserstoff auf ihre Reinheit zu prüfende Kieselsäure zurückläfst. Die Scheidung der geglühten Säuren durch Fluorwasserstoff oder durch Schmelzen mit kohlens. Natron und Fällen der Kieselsäure mittelst Chlorammonium erwies sich als ungenügend. — Die speciellen Resultate von Marignac's Untersuchung sind nun folgende: Zur Darstellung der *Kieselwolframsäure* dient am besten das in verdünnter Salpetersäure schwierig, in Wasser nicht lösliche Quecksilberoxydulsalz. Man fällt dasselbe durch Zusatz von salpeters. Quecksilberoxydul zu einer siedenden Lösung von kieselwolframs. Kali oder Natron, zersetzt den wohlgewaschenen Niederschlag durch die genau nöthige Menge von Salzsäure (der Punkt der vollendeten Zersetzung wird an der Klärung der trüben Flüssigkeit erkannt) und beseitigt einen spurweisen Quecksilbergehalt des Filtrates durch (nicht überschüssigen) Schwefelwasserstoff; ein etwaiger Salzsäuregehalt läfst sich durch Verdampfen zur Trockne und Wiederauflösen entfernen. Durch freiwillige Verdunstung der concentrirten Lösung erhält man die Säure in farblosen oder schwach gelblichen, durch Gröfse und Glanz ausgezeichneten Quadratoctaëdern von der Zusammensetzung $4 HO, SiO_2, 12 WO_3 + 29 HO$. Dieselben sind Combinationen von $P . \infty P \infty . 0 P$, mit den Neigungen $P : P$ in den Endkanten = 109°,9'; im basischen Hauptschnitt = 110°,6'. Sie verwittern an der Luft, beginnen bei 36° zu schmelzen und verflüssigen sich bei 53°, indem sich ein anderes krystallinisches Hydrat ausscheidet. Bei 100° verlieren sie 25 Aeq. Wasser, die übrigen in höherer Temperatur, die letzten erst über 350°. Bis 350° erhitzt bewahrt die Säure

Verbindungen von Wolframsäure und Kieselsäure.

ihre Löslichkeit; bei stärkerem Erhitzen verwandelt sie sich in ein gelbes unlösliches Gemenge von Kieselsäure und Wolframsäure. Das oben erwähnte, bei dem Schmelzen der octaëdrischen Krystalle abgeschiedene Hydrat hat die Formel $4 HO, SiO_2, 12 WO_3 + 22 HO$; es bildet sich auch, wenn die Kieselwolframsäure aus einer salzsäure- oder schwefelsäurehaltenden Lösung krystallisirt. Die Krystalle sind Combinationen eines Rhomboëders (R) mit der basischen Endfläche und einem untergeordneten spitzeren Rhomboëder, wodurch sie den Habitus von Cubooctaëdern erhalten (R : R in den Endkanten = 88°,48′; 0 P : R = 124°,25′); sie unterscheiden sich von den vorhergehenden sogleich durch ihre Luftbeständigkeit. Die Kieselwolframsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; die bei 18° gesättigte wässerige Lösung enthält auf 1 Th. octaëdrische Säure 0,104 Th. Wasser und hat das spec. Gew. 2,843. Die alkoholische Lösung mischt sich mit einem gleichen Volum Aether ohne Trübung; bei gröfserem Aetherzusatz scheidet sich die concentrirte ätherische Lösung als syrupdicke Schicht ab, welche in Wasser klar löslich ist, beim Erhitzen aber nach vorübergehender Trübung den Aether abgiebt. Man erhält diese syrupartige Flüssigkeit auch durch Aussetzen der octaëdrischen und rhomboëdrischen Kieselwolframsäure in Aetherdampf; 100 Th. rhomboëdrische Säure nehmen etwa 13 Th. Aether auf (Kieselwolframsäureäther sind in dieser Flüssigkeit nicht enthalten). — Die Kieselwolframsäure zeigt stark saure Eigenschaften, sie zersetzt die kohlens. Salze und bildet leicht Doppelsalze. Ihre Salze sind mit Ausnahme des Quecksilberoxydulsalzes löslich und fast sämmtlich gut krystallisirbar; durch Kochen mit Salzsäure werden sie nicht verändert, durch caustische und kohlens. Alkalien wird aus ihren Lösungen Kieselsäure gefällt, der durch Ammoniak gefällte Niederschlag löst sich in der Siedehitze wieder. In der Glühhitze geben sie unter schwacher Feuererscheinung einen Rückstand, welcher freie Wolfram-

Verbindungen von Wolframsäure und Kieselsäure.

säure enthält. *Kieselwolframs. Ammoniak.* Vierbasisches, $4 NH_4O, SiO_2, 12 WO_3 + 16 HO$, ist identisch mit dem Salz, welchem Marignac früher die Formel $7 NH_4O, HO, 20 WO_3, 2 SiO_2 + 24 HO$ beigelegt hatte. Es wird durch Sättigen der freien Säure mit Ammoniak oder durch anhaltendes Kochen einer Lösung von kieseldeciwolframs. Ammoniak (s. unten) und Verdunsten in opaken weifsen Warzen erhalten. Mit Salzsäure gekocht geht es in das zweibasische Salz, $2 NH_4O, 2 HO, SiO_2, 12 WO_3 + 6 HO$, über (1). Mit Ammoniak erhitzt geben beide Salze schwerlösliches saures wolframs. Ammoniak, das sich abscheidet und kieseldeciwolframs. Salz, das beim Verdunsten krystallisirt. *Kieselwolframs. Kali.* a) Vierbasisches, $4 KO, SiO_2, 12 WO_3 + 14 HO$, wird dargestellt, indem man in siedendes Wasser, in welchem gallertige Kieselsäure suspendirt ist, so lange saures wolframs. Kali in kleinen Portionen einträgt, bis eine Probe der Flüssigkeit sich mit Salzsäure nicht mehr trübt, wobei die kochende Mischung (durch zeitweiligen Zusatz von Salzsäure) beständig neutral zu erhalten ist. Beim Erkalten der heifs filtrirten Lösung scheidet sich das Salz in harten körnigen, durch Umkrystallisiren zu reinigenden Krusten ab (einige Kryställchen schienen Würfel, besafsen jedoch Doppelbrechung). Das Salz löst sich in 10 Th. Wasser von 18°, in weniger als 3 Th. siedendem. b) Zweibasisches, $2 KO, 2 HO, SiO_2, 12 WO_3 + 16 HO$, krystallisirt aus der mit Salzsäure versetzten Lösung des vierbasischen Salzes beim Verdampfen in grofsen farblosen und glänzenden hexagonalen Prismen mit pyramidaler Zuspitzung (Combinationen von ∞P und P; Neigung von $P : P$ in den Endkanten = 144°,46′; in den Seitenkanten 74°,30′; die Prismenflächen zeigen Längsstreifung). Die Krystalle verwittern schwach an der Luft und verlieren bei 100° 1 Aeq. basisches und das Krystallwasser. Sie lösen sich

(1) Dieses hatte Marignac früher als $8 NH_4O, 5 HO, 20 WO_3, 2 SiO_2 + 8 HO$ beschrieben.

Verbindungen von Wolframsäure und Kieselsäure.

bei 20° in ihrem dreifachen Gewicht Wasser. Verdampft man eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung des zweibasischen Salzes, so entsteht bei der Abkühlung zuerst ein pulveriger Niederschlag eines sehr sauren, und später eine Krystallisation des zweibasischen Salzes. Bei längerem Contact dieser beiden Salze mit der Mutterlauge verschwinden sie wieder, wonach c) Anderthalbbasisches Salz, $3 KO, 5 HO, 2(SiO_2, 12 WO_3) + 25 HO$, in luftbeständigen monoklinometrischen Prismen auftritt. Diese sind (häufig verwachsene) Combinationen von $\infty P \infty . (\infty P \infty) . + P . - P . + P \infty . - P \infty$ und untergeordneten anderen Flächen; $(\infty P \infty)$ ist parallel der Combinationskante mit $+P$ gestreift. Es ist $+P : +P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 105^0,33'$; $-P : -P$ daselbst $= 116^0,20'$; $\infty P \infty : -P = 125^0,24'$; $(\infty P \infty) : -P = 121^0,50'$; $\infty P \infty : (\infty P \infty) = 90^0$; $\infty P \infty : 0P = 102^0,15'$. Das Salz ist nicht unzersetzt in Wasser löslich; aus der Lösung krystallisirt beim Verdunsten rhomboëdrische Kieselwolframsäure, zweibasisches Salz und zuletzt wieder anderthalbbasisches. Durch Zusatz eines mehrfachen Volums Schwefelsäure zu einer concentrirten Lösung von zweibasischem Salz erhielt Marignac einen Niederschlag, dessen wässerige Lösung beim Verdampfen neben rhomboëdrischer Kieselwolframsäure auch blätterige Krystalle lieferte, welche die Zusammensetzung eines halbbasischen Salzes zu haben schienen. — *Kieselwolframs. Natron.* a) *Vierbasisches*, $4 NaO, SiO_2, 12 WO_3 + 7 HO$ wird wie das entsprechende Kalisalz dargestellt und durch Verdunsten in feinen nadelförmigen Krystallen erhalten. Die gesättigte Lösung desselben enthält auf 1 Th. Salz 0,21 Th. Wasser und hat das spec. Gew. 3,05 bei 19°. Aus der mit Salzsäure versetzten Lösung krystallisirt b) *Zweibasisch-kieselwolframs. Natron*, unter verschiedenen Bedingungen mit verschiedenem Wassergehalt. Findet die Krystallisation bei 40° bis 50° statt, oder bei gewöhnlicher Temperatur aus salzsäurehaltiger Lösung, so erhält man anscheinend rectanguläre Tafeln

Verbindungen von Wolframsäure und Kieselsäure.

(A) von der Formel $2 NaO, 2 HO, SiO_2, 12 WO_3 + 11 HO$. Sie bilden triklinometrische Combinationen der vorherrschenden Flächen $\infty{}'\!,P \,.\, \infty P'\!, \,.\, 0P$ und der untergeordneten $\infty \breve{P} \infty \,.\, ,\breve{P}'\infty \,.\, '\breve{P},\infty$; Neigung von $\infty{}',P : \infty P',$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 93^{\circ},30'$; $0P : \infty{}',P = 91^{\circ},24'$; $0P : \infty P', = 95^{\circ},22'$; $0P : \infty \breve{P} \infty = 92^{\circ},40'$. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt aus der concentrirten reinen Lösung ein zweites Salz (B), dessen Zusammensetzung der Formel $2 NaO, 2 HO, SiO_2, 12 WO_3 + 18 HO$ entspricht. Dasselbe hat den Habitus rectangulärer Prismen, gehört aber gleichfalls dem triklinometrischen System an und zeigt die Combination $\infty{}',P \,.\, \infty P', \,.\, \infty \bar{P} \infty \,.\, 0P$ und untergeordnete Pyramidenflächen. Neigung von $\infty{}',P : \infty P',$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 88^{\circ},20'$; $\infty P', : \infty \bar{P} \infty = 133^{\circ},16'$; $0P : \infty P', = 95^{\circ},7'$; $0P : \infty{}',P = 89^{\circ},40'$; $0P : \infty \bar{P} \infty = 93^{\circ},28'$. Sie besitzen Perlmutterglanz und verwittern leicht an der Luft. Aus einer heifsen concentrirten Lösung derselben schiefsen bei der Abkühlung zuerst Krystalle des Salzes A an; später erscheinen vorübergehend anders modificirte triklinometrische Prismen von abweichendem Wassergehalt, nach deren Verschwinden das Salz B krystallisirt. Wurde zur Darstellung des zweibasischen Salzes Salpetersäure statt der Salzsäure angewandt, so ergab die Mutterlauge bei der Concentration ein Doppelsalz $2 (NaO, NO_5) + 3 (2 NaO, 2 HO, SiO_2, 12 WO_3 + 13 HO)$ in hygroscopischen säulenförmigen triklinometrischen Krystallen (meistens Zwillingen mit der Zusammensetzungsfläche $\infty \breve{P} \infty$).

c) *Einbasisch-kieselwolframs. Natron*, $NaO, 3 HO, SiO_2, 12 WO_3 + 14 HO$, krystallisirt beim Verdunsten einer mit Schwefelsäure oder Kieselwolframsäure versetzten Lösung des zweibasischen Salzes in Tafeln, welche denen des in der Wärme krystallisirten zweibasischen Salzes A sehr ähnlich und gleichfalls triklinometrisch sind. Neigung von $\infty{}',P : \infty P',$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 95^{\circ},0'$; $\infty P', : \infty \breve{P}',\infty = 131^{\circ},38'$; $0P : \infty{}',\breve{P}\infty = 91^{\circ},5'$; $0P : \infty{}',P = 91^{\circ},30'$;

Verbindungen von Wolframsäure und Kieselsäure.

0P : ∞P', = 95°,40'. Das Salz zersetzt sich beim Lösen in Wasser. *Zweibasisch-kieselwolframs. Baryt.* Versetzt man eine Lösung von Kieselwolframsäure so lange mit kohlens. Baryt, bis ein bleibender Niederschlag von neutralem Salz entsteht, so erhält man durch Verdunstung der klaren Flüssigkeit prismatische Krystalle A, welche durch längeren Contact mit der Mutterlauge in ein wasserreicheres rhomboëdrisches Salz B übergehen. Das Salz A hat die Formel $2BaO, 2HO, SiO_2, 12WO_3 + 14HO$. Die luftbeständigen diamantglänzenden monoklinometrischen Krystalle zeigen die Combination ∞P . ∞P∞ . 0P, untergeordnet auch +P und +P∞. Neigung von +P : +P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 67°,32'; ∞P : ∞P daselbst = 59°,36'; 0P : ∞P = 105°,27'; 0P : ∞P∞ = 122°,25'. Das Salz B entspricht der Formel $2BaO, 2HO, 12WO_3, SiO_2 + 22HO$; es krystallisirt in glänzenden, an der Luft allmälig verwitternden Rhomboëdern mit der basischen Endfläche, zuweilen mit untergeordnetem stumpferem Rhomboëder und sechsseitigen Prisma (es ist R : R in den Endkanten = 69°,0'; 0P : R = 107°,54'). Versetzt man eine heifse überschüssige Lösung von kieselwolframs. Natron mit Chlorbaryum, so krystallisirt beim Erkalten ein Doppelsalz von der Formel $3BaO, NaO, SiO_2, 12WO_3 + 28HO$ in verwachsenen, scheinbar rhombischen Octaëdern. Sie werden durch längeres Auswaschen zersetzt und hinterlassen pulveriges, fast unlösliches vierbasisches Salz. Letzteres (welches nicht näher beschrieben ist) wird durch Salzsäure wieder in das zweibasische verwandelt. Salpeters. Baryt giebt neben dem octaëdrischen Doppelsalz noch eine nicht genauer untersuchte, in triklinometrischen Prismen krystallisirende Verbindung, welche salpeters. Baryt enthält und sich beim Wiederauflösen zersetzt. *Zweibasisch-kieselwolframs. Kalk,* $2CaO, 2HO, SiO_2, 12WO_3 + 22HO$, krystallisirt aus der bis zur Syrupdicke verdampften Lösung von kohlens. Kalk in der freien Säure

Verbindungen von Wolframsäure und Kieselsäure.

in sehr grofsen glänzenden luftbeständigen Rhomboëdern (1) mit der basischen Endfläche (R : R in den Endkanten = 69°,12′; 0P : R = 108°,10′). Die Lösung nimmt in der Wärme noch kohlens. Kalk auf, das hierbei entstehende neutrale Salz ist jedoch nicht krystallisirbar. *Zweibasisch-kieselwolframs. Magnesia*, 2 MgO, 2 HO, SiO_2, $12 WO_3$ + 16 HO, wird wie das Kalksalz erhalten; sie krystallisirt in luftbeständigen triklinometrischen Combinationen von ∞′,P . ∞P′, . ∞P̆∞ . 0P u. a.; Neigung von ∞′,P : ∞P′, im brachydiagonalen Hauptschnitt = 135°,44′; ∞P′, : ∞P̆′,∞ = 112°,16′; ∞′,P : ∞P̆′,∞ = 68°,0′; 0P : ∞′,P = 88°,27′; 0P : ∞P′, = 90°,50′. Durch Auflösen von kalt gefälltem Thonerdehydrat in Kieselwolframsäure, oder durch Zusatz der letzteren zu einer Lösung von Chloraluminium erhält man *zweibasisch-kieselwolframs. Thonerde*, $2 Al_2O_3$, 6 HO, $3 (SiO_2, 12 WO_3)$ + 87 HO, in grofsen regulären Octaëdern. Durch Ammoniak wird die Lösung nur in der Kälte getrübt, in der Wärme klärt sie sich wieder und liefert nach dem Verdunsten des Ammoniaküberschusses ein (krystallographisch nicht näher bestimmbares) octaëdrisches Doppelsalz, $2 Al_2O_3$, $9 NH_4O$, $3 (SiO_2, 12 WO_3)$ + 75 HO. Die neutralen kieselwolframs. Salze der Magnesia und der Thonerde sind unkrystallisirbar. *Zweibasisch-kieselwolframs. Silberoxyd*, 2 AgO, 2 HO, SiO_2, $12 WO_3$ + 7 HO, scheidet sich als krystallinischer Niederschlag ab, wenn kohlens. Silber in der verdünnten freien Säure gelöst oder wenn diese einer Lösung von salpeters. Silber zugesetzt wird. Es ist schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in verdünnter Salpetersäure. *Vierbasisch-kieselwolframs. Quecksilberoxydul*, $4 Hg_2O$, SiO_2, $12 WO_3$, wird aus den Lösungen aller

(1) Indem Marignac den Isomorphismus des sauren Baryt- und Kalksalzes mit der Kieselwolframsäure hervorhebt, hält Er es doch nicht für zulässig, auf Grund dieser Thatsache Wasser, Kalk und Baryt als isomorph zu betrachten; der Isomorphismus der Verbindungen ist vielmehr aus dem überwiegenden Gehalt an denselben Elementen zu erklären.

Verbindungen von Wolframsäure und Kieselsäure.

kieselwolframs. Salze durch salpeters. Quecksilberoxydul gefällt; es bildet einen gelben, schweren, in Wasser unlöslichen, in verdünnter Salpetersäure sehr wenig löslichen Niederschlag. — *Wolframkieselsäure*, $4HO, 12WO_3, SiO_2 + 20HO$, bildet sich, wenn eine Lösung von Kieseldeciwolframsäure in der Wärme zur Trockne verdunstet wird. Sie krystallisirt aus der von der ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirten, zur Syrupconsistenz verdampften Lösung in triklinometrischen Prismen mit den vorherrschenden Flächen ∞,′P . ∞P,′ . ∞P̆∞ . 0P und untergeordneten Domen und Hemipyramiden. Neigung von ∞,′P:∞P,′ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 127°,34′; ∞,′P :∞P̆,′∞ = 59°,48′; 0P:∞,′P = 117°,24′; 0P:∞P′, = 119°,46; 0P:∞P̆′,∞ = 90°,13′. Die Krystalle sind in feuchter Luft zerfliefslich; in der Wärme schmelzen sie unter 100° in ihrem Krystallwasser, wonach die geschmolzene Masse unter Aufblähen eintrocknet; bei 200° zerfällt der Rückstand zu einem feinen Pulver, das noch 2 Aeq. Wasser enthält und sich in Wasser unter Wärmeentwickelung wieder löst; selbst über 300° erhitzt verliert die Säure ihre Löslichkeit nicht. Auch in Alkohol ist sie leicht löslich; gegen Aether zeigt sie das Verhalten der Kieselwolframsäure. Die wolframkiesels. Salze lassen sich durch Sättigen der freien Säure mit kohlens. Salzen erhalten, sie sind zum Theil unkrystallisirbar. Bestimmte und characteristische Unterschiede derselben von den kieselwolframs. Salzen konnte Marignac übrigens nicht auffinden. *Wolframkiesels. Ammoniak* wurde nicht von bestimmter Zusammensetzung erhalten. *Vierbasisch-wolframkiesels. Kali*, $4KO, 12WO_3, SiO_2 + 20HO$, bildet prismatische undeutlich ausgebildete Krystalle des rhombischen Systems. *Zweibasisch-wolframkiesels. Kali*, $2KO, 2HO, 12WO_3, SiO_2 + 7HO$, krystallisirt gleichfalls rhombisch und zwar entweder in kurzen harten Prismen (Combinationen von ∞P . P̄∞ . 0P; es ist ∞P : ∞P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 101°,0′; ∞P:P̄∞ =

Verbindungen von Wolframsäure und Kieselsäure.

131°,0'; $\bar{P}\infty$: $\bar{P}\infty$ im basischen Hauptschnitt = 116°,28'), oder in zerreiblichen, perlmutterglänzenden, strahlig gruppirten, sechsseitigen Tafeln. *Zweibasisch-wolframkiesels. Natron*, 2NaO, 2HO, $12WO_3$, SiO_2 + 10HO bildet, grofse luftbeständige Rhomboëder (R in Combination mit $-\frac{1}{2}$R; Neigung von R : R in den Endkanten = 87°,0'). Das vierbasische Salz wurde nicht krystallisirt erhalten. *Vierbasisch-wolframs. Baryt.* Sättigt man eine Lösung von Wolframkieselsäure mit Barytwasser, so entsteht ein Niederschlag, der beim Umrühren in der sauren Flüssigkeit so lange wieder verschwindet, bis mehr als zwei Aequivalente Baryt zugesetzt worden sind; er vereinigt sich alsdann zu einer in der Wärme öligen, in der Kälte harzigen Schichte, welche an der Luft zu einer glasigen Masse von der Formel 4BaO, $12WO_3$, SiO_2 + 9HO austrocknet. In Berührung mit Wasser wird dieses Salz wieder klebrig, bei längerem Contact mit demselben zerfällt es zu einem Pulver, dessen Zusammensetzung im lufttrockenen Zustand der Formel 4BaO, $12WO_3$, SiO_2 + 27HO entspricht. *Zweibasisch-wolframkiesels. Kalk*, 2CaO, 2HO, $12WO_3$, SiO_2 + 20HO, krystallisirt in tafelförmig (nach $\infty\breve{P}\infty$) ausgebildeten triklinometrischen Combinationen von $\infty,'P . \infty P,' . \infty\breve{P}\infty . 0P$ u. a.; es ist $\infty,'P : \infty P,'$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 137°,40'; $\infty\breve{P},'\infty : \infty,'P$ = 73°,20'; $\infty\breve{P},'\infty : \infty P,'$ = 115°,40'; 0P: $\infty P,'$ = 116°,23'; 0P: $\infty,'P$ = 118°,20'. In feuchter Luft sind die Krystalle hygroscopisch. Zuweilen wurde unter nicht bestimmt erkannten Bedingungen ein anderes Salz von der wahrscheinlichen Formel 5CaO, 3HO, 2($12WO_3$, SiO_2) + 47HO in kleinen glänzenden und weniger hygroscopischen, ebenfalls triklinometrischen Krystallen erhalten, über deren wirkliche Constitution Marignac zweifelhaft blieb. *Zweifach-wolframkiesels. Thonerde*, $2Al_2O_3$, 6HO, 3($12WO_3$, SiO_2) + 75HO, krystallisirt aus der syrupdicken Lösung von gallertiger Thonerde in Wolframkieselsäure in grofsen, den vorhergehen-

Verbindungen von Wolframsäure und Kieselsäure.

den ähnlichen triklinometrischen Prismen, häufig nach $\infty,'P$ zu Zwillingen verwachsen. Es ist $\infty,'P:\infty P,'$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 75°,12'; $\infty\bar{P}\infty:\infty P,'$ = 119°,20'; $0P:\infty,'P$ = 107°,40'; $0P:\infty P,'$ = 110°,0'. — *Kieseldeciwolframsäure* wird durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von saurem wolframs. Ammoniak mit gallertiger Kieselsäure, Fällung des kieseldeciwolframs. Ammoniaks durch salpeters. Quecksilberoxydul oder -Silberoxyd, Zersetzen des unlöslichen Niederschlags mittelst Salzsäure und schliefsliches Verdampfen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum erhalten. (Die Darstellung dieser Säure ist Marignac nur ausnahmsweise und leichter aus dem Silber- als aus dem Quecksilbersalz gelungen; wesentliche Bedingungen sind : Fällung der Niederschläge in der Kälte; sehr langes Auswaschen derselben, um einen hartnäckig anhaftenden Ammoniakgehalt zu entfernen und Vermeidung eines Salzsäureüberschusses bei der Zersetzung.) Die Säure bleibt als durchsichtiges gelbes Glas zurück und hat, im Vacuum oder bei 100° getrocknet, die Formel $4HO, SiO_2, 10WO_3 + 3HO$. An der Luft nimmt sie begierig Wasser auf und zerspringt in Fragmente, zuletzt zerfliefst sie. Gegen Alkohol und Aether verhält sie sich wie die Kieselwolframsäure. Die wässerige Lösung läfst sich zuweilen wiederholt verdampfen ohne sich zu verändern, gewöhnlich aber zerfällt sie leicht in gallertige Kieselsäure und Wolframkieselsäure. Sie fällt nicht die Kalk-, Magnesia-, Blei- und Thonerdesalze, mit salpeters. Silber giebt sie einen schweren gelblichen, in verdünnter Salpetersäure leicht löslichen, mit salpeters. Quecksilberoxydul einen weifsen, in Salpetersäure wenig löslichen Niederschlag. Die meisten kieseldeciwolframs. Salze sind ihrer grofsen Löslichkeit wegen nicht in ganz reinem Zustand zu erhalten. Marignac beschreibt das schon früher erwähnte *Ammoniaksalz* $4NH_4O, SiO_2, 10WO_3 + 8HO$; ein *Kaliammoniakdoppelsalz* $4KO, 3NH_4O, HO, 2(SiO_2, 10WO_3) + 24HO$ und

drei verschiedene *Kalisalze* : a) $4KO, SiO_2, 10WO_3 + 17HO$; b) $2KO, 2HO, SiO_2, 10WO_3 + 8HO$; c) $2KO, 2HO, SiO_2, 11WO_3 + 10HO$, deren Formeln Er jedoch nicht als definitive betrachtet und bezüglich welcher wir daher auf die Abhandlung verweisen. Das *Barytsalz* wird durch Zusatz der wässerigen Säure zu überschüssiger Chlorbaryumlösung als zäher, in Wasser unlöslicher Niederschlag gefällt und hat lufttrocken die Formel $4BaO, SiO_2, 10WO_3 + 22HO$. Das bei 100° getrocknete *Silbersalz* ist $4AgO, SiO_2, 10WO_3 + 3HO$.

Vanadin.

E. Riley (1) hat in einigen aus oolithischen Erzen erblasenen Sorten von grauem Roheisen (2) (von Westbury in Wiltshire) einen etwa 0,7 pC. betragenden Vanadingehalt aufgefunden, welcher in dem, nach dem Auflösen des Roheisens in Salzsäure bleibenden graphitischen Rückstand concentrirt war. Wird diesem Rückstand die Kieselsäure durch Kalilauge entzogen und der Graphit bei Luftzutritt verbrannt, so erhält man ein Gemenge von Vanadinsäure und Vanadinsuboxyd, von welchem das letztere nach Riley weder durch Glühen bei Luftzutritt, noch durch rauchende Salpetersäure verändert, durch schmelzendes saures schwefels. Kali aber in schwefels. Vanadinoxyd verwandelt wird; die klare wässerige Lösung dieser Schmelze scheidet in der Siedehitze ein basisch-schwefels. Salz als gelblich-weifsen Niederschlag ab, wefshalb Riley vermuthet, dafs Vanadinoxydsalze zuweilen mit Titansäure verwechselt werden. Das von Riley aus diesem Eisen dargestellte vanadins. Ammoniak hinterliefs übrigens bei starkem Erhitzen „Vanadinsäure von schmutzig graugrüner Farbe“.

Chrom.

E. Kopp (3) erhielt das (wie Er glaubt, bis jetzt

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 21; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 688, auch 910; Bull. soc. chim. [2] II, 289. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1851, 350. — (3) Chem. News IX, 278; kurze Notiz in Chem. Centr. 1865, 383.

nicht bekannte) von Johnson (1) beschriebene chroms. Kali-Ammoniak, $KO, CrO_3 + NH_4O, CrO_3$, durch Lösen des festen zweifach-chroms. Kali's in concentrirter Ammoniakflüssigkeit unter Erwärmen und Erkaltenlassen der Lösung bei Luftabschlufs in langen feinen Nadeln oder zugespitzten Prismen von heller Schwefelfarbe. Beim anhaltenden Sieden der Lösung wie beim Verdunsten zur Trockne bleibt zweifach-chroms. Kali zurück. — Unterschwefligs. Natron wirkt nach E. Kopp (2) auf die neutralen chroms. Salze auch in der Siedehitze nicht ein; saure chroms. Salze werden dadurch, besonders beim Erwärmen, unter Abscheidung von s. g. chroms. Chromoxyd (CrO_2) (3) zu neutralen reducirt. Chroms. Kali-Ammoniak zeigt in der Kälte das Verhalten der neutralen, in der Siedehitze aber, im Mafse wie das Ammoniak entweicht, das Verhalten der sauren Salze. Für den durch mehrstündiges Kochen einer solchen Mischung gefällten lufttrockenen Niederschlag fand Kopp die Zusammensetzung $CrO_2 + 2HO$, aus der Mutterlauge wurden durch längeres Erhitzen mit unterschwefligs. Natron Gemenge von Chromoxyd und chroms. Chromoxyd erhalten. — Kopp beobachtete ferner, dafs Lösungen von zweifach-chroms. Kali durch Phosphor im Sonnenlichte wie in der Wärme unter Bildung von Phosphorsäure und Fällung von wenig phosphors. Chromoxyd zu neutralem Salz reducirt werden.

Chroms. Kali-Ammoniak.

A. Streng (4) hat das dem chlorchroms. Kali, $KCl, 2CrO_3$, entsprechende fluorchroms. Kali, $KFl, 2CrO_3$, dargestellt. Man erhält dasselbe durch Erhitzen von gepulvertem zweifach-chroms. Kali mit einem Ueberschufs von concentrirter Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale.

Fluorchroms. Kali.

(1) Jahresber. f. 1854, 351. — (2) Chem. News XI, 16. — (3) Jahresber. f. 1859, 171; f. 1861, 250 ff. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 225; im Ausz. J. pr. Chem. XCIV, 18; Chem. Centr. 1864, 749; Bull. soc. chim. [2] I, 348; J. pharm. [3] XLV, 359; N. Arch. phys. nat. XX, 51.

Das Salz krystallisirt beim Erkalten in rubinrothen, durchscheinenden, quadratischen Octaëdern mit Endkantenwinkeln von 106° und Seitenkantenwinkeln von 115°. Es wird an der Luft matt und rothgelb, läfst sich in Glasgefäfsen nicht aufbewahren und schmilzt in höherer Temperatur zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit; beim Glühen in einer Glasretorte entwickelt sich zuerst Sauerstoff und dann Fluorsilicium. Ob hierbei Fluor frei wird, ähnlich wie aus dem chlorchroms. Kali Chlor, bleibt unentschieden. In Wasser löst sich das fluorchroms. Kali namentlich in der Siedehitze leicht auf; aus der Lösung krystallisirt aber zweifach-chroms. Kali, indem Fluorwasserstoffsäure gelöst bleibt.

Uran. Uranylsulfür.

Nach A. Remelé (1) ist der braune, durch Schwefelammonium in einer Lösung von salpeters. Uran entstehende Niederschlag *Uranylsulfür*, Ur_2O_2S, welches 18 pC. Wasser und 1,7 pC. Schwefelammonium enthält. Wird derselbe aus einer alkoholischen Lösung von salpeters. Uranoxyd gefällt, so ist er im Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich, an der Luft unveränderlich und kann mit schwachem Weingeist ausgewaschen werden. In kaltem Wasser ist er mit brauner Farbe theilweise löslich; die Lösung setzt beim Stehen Uranoxyd ab; durch selbst verdünnte stärkere Säuren wird er rasch zersetzt, indem unter unbedeutender Schwefelwasserstoffentwickelung und Abscheidung des meisten Schwefels ein Uranoxydulsalz entsteht.

Mangan. Manganoxyde.

C. W. Dittmar (2) ist durch Schneider's (3) Beobachtung, wonach Mangansuperoxyd beim Glühen in reinem Sauerstoff in Manganoxyd übergeht, veranlafst

(1) Compt. rend. LVIII, 716; Bull. soc. chim. [2] I, 86; N. Arch. ph. nat. XX, 52; Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 196; Pogg. Ann. CXXIV, 114; J. pr. Chem. XCIII, 316; Chem. Centr. 1864, 596; Chem. News X, 123, 158. — (2) Chem. Soc. J. [2] II, 294; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 449; im Ausz. J. pr. Chem. XCIV, 345; Chem. Centr. 1865, 364. — (3) Jahresber. f. 1859, 79.

Mangan-oxyde.

worden, die Umstände zu untersuchen, von welchen die Bildung des Oxydes und des Oxydoxyduls abhängig ist. Seine zahlreichen Versuche haben Folgendes ergeben. Wenn Mangansuperoxyd bei der Flamme einer Bunsen'schen Lampe in einem Strom von trockenem Sauerstoff, von Luft oder Stickstoff erhitzt wird, so verwandelt es sich immer in Mangansesquioxyd. Bei höherer Temperatur (heftiger, bis zum Schmelzpunkt des Aluminiums gehender Rothglühhitze) wurde in einem Strom von Luft oder Stickstoff, sowie im leeren Raume immer das Oxydoxydul erhalten; in reinem Sauerstoff oder in Mischungen von Sauerstoff und Luft je nach der Tension des Sauerstoffs das eine oder das andere der beiden Oxyde (rein oder doch vorwiegend). Zwischen dem Oxyd und dem Oxydoxydul intermediäre Verbindungen bildeten sich niemals. Die Druckverhältnisse, welche die Stabilität des einen oder des andern der beiden Oxyde bedingen, weichen nur wenig von einander ab. Mit einer und derselben aus 14,54 Vol. Luft und 0,502 Vol. Sauerstoff bestehenden Mischung wurde Manganoxyd erhalten; wenn der Druck des Gases dem atmosphärischen gleich oder etwas gröfser war (so dafs die partiare Pressung des Sauerstoffs 179,3 bis 181,3 MM. = 7,06 bis 7,14 engl. Zoll, betrug); Manganoxydoxydul dagegen bei etwas geringerem als dem atmosphärischen Druck (wenn die partiare Pressung des Sauerstoffs auf 176,5 MM. = 6,95 engl. Zoll sank). Da ohne Zweifel auch geringe Temperaturunterschiede auf das Resultat schon von Einflufs sind, so fafst Dittmar das Ergebnifs Seiner Untersuchung in dem Satz zusammen: Manganoxyd ist bei einer gewissen Temperatur in einer bestimmten Atmosphäre von Sauerstoff und Stickstoff beständig, während eine geringe Verminderung der Tension des Sauerstoffs die Reduction zu Oxydoxydul veranlafst.

Arsen. Arsenige Säure.

Bezüglich der Bedingungen, unter welchen arsenige Säure und Antimonoxyd in rhombischen Prismen oder in

Arsenige Säure.

regulären Octaëdern krystallisiren (1), hat Debray (2) Folgendes beobachtet. Antimonoxychlorid wird bei 150° durch Wasser vollständig in prismatische Krystalle von Antimonoxyd verwandelt. Arsenige Säure löst sich in Wasser bei 250° reichlich auf; aus der erkalteten Lösung scheiden sich zuerst wenige mikroscopische Prismen, später Octaëder ab. Erhitzt man glasartige oder krystallinische arsenige Säure in einer geschlossenen aufrechtstehenden Glasröhre durch ein Sandband (hierzu dient eine Thonröhre) in der Art, dafs der untere Theil der Röhre eine Temperatur von etwa 400°, der obere eine solche von 200° erreicht, so enthält nach dem langsamen Erkalten der untere Theil glasartige Säure, der mittlere prismatische Krystalle, der oberste Octaëder; einzelne Octaëder sind auch den Prismen aufgewachsen. — Eine höhere Temperatur ist demnach, wenigstens auf trockenem Wege, die wesentliche Bedingung für die Bildung prismatischer Krystalle; die octaëdrischen entstehen nur bei niedrigerer. Auf nassem Wege scheint dagegen, da die arsenige Säure aus ihrer Lösung in arsenigs. Kali auch bei niederer Temperatur in Prismen krystallisirt (3), das Lösungsmittel gleichfalls einen Einflufs zu üben. Debray hebt noch hervor, dafs die prismatischen Krystalle dieser beiden Oxyde wie die Krystalle des Kalkspaths von denen des Schwefels durch ihre Beständigkeit bei niedriger Temperatur abweichen.

V. Kletzinsky (4) hat gefunden, dafs arsenige Säure die Buttersäuregährung nicht verhindert, und durch dieselbe theilweise in Arsenwasserstoff verwandelt wird.

(1) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., II, 679, 749. — (2) Compt. rend. LVIII, 1209; Bull. soc. chim. [2] II, 9; Instit. 1864, 204; Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 250; N. Arch. ph. nat. XXI, 382; Chem. News X, 194. Bemerkungen zu dieser Abhandl. hat Ch. Sainte-Claire Deville mitgetheilt Compt. rend. LVIII, 98; Instit. 1864, 250. — (3) Jahresber. f. 1847-48, 422. — (4) Dingl. pol. J. CLXXIII, 397.

Arsens. Salze.

E. J. Maumené (1) hat sich von der Thatsache überzeugt, dafs pyro- und metaarsens. Verbindungen beim Glühen arsens. Salze mit 2 und 1 Aeq. fixer Basis nicht entstehen. Er folgert aus diesem Verhalten, verglichen mit dem der phosphors. Salze, dafs isomorphe Verbindungen nicht nothwendig analoge chemische Eigenschaften haben. — Umfassendere gleichfalls erfolglose Versuche zur Darstellung einer Meta- und Pyroarsensäure und der entsprechenden Salze hat Fr. C. B. Schiefer (2) ausgeführt und ausführlich beschrieben. — Derselbe hat ferner die folgenden unlöslichen arsens. Salze durch Lösen der gefällten amorphen Verbindungen in Essigsäure und Verdampfen krystallisirt erhalten. *Arsens. Baryt*, $2BaO, HO, AsO_5 + 2HO$, krystallisirt in Quadratoctaëdern; *arsens. Strontian*, $2SrO, HO, AsO_5 + 2HO$, in schiefen, fast rechtwinkeligen Blättchen; das entsprechende Kalksalz liefs sich wegen seiner geringen Löslichkeit in Essigsäure nicht in genügender Menge darstellen. Der Glührückstand der arsens. Ammoniakmagnesia ergab bei gleicher Behandlung *arsens. Magnesia* von der Zusammensetzung $2MgO, HO, AsO_5 + 10HO$; aus einer Lösung von Magnesia in einer äquivalenten Menge von wässeriger Arsensäure krystallisirte ein höchst zerfliefsliches und nicht näher untersuchtes Salz, welchem Schiefer vermuthungsweise die Formel $MgO, 2HO, AsO_5$ beilegt. *Saures arsens. Manganoxydul*, $MnO, 2HO, AsO_5$, schiefst bei dem Verdampfen einer Lösung von frisch gefälltem kohlens. Manganoxydul in überschüssiger wässeriger Arsensäure in zerfliefslichen rechtwinkeligen Blättchen an.

Nach neueren Bestimmungen von R. Fresenius (3) löst sich 1 Th. bei 100° getrockneter arsens. Ammoniakmagnesia, $2MgO, NH_4O, AsO_5 + HO$, in :

(1) Compt. rend. LVIII, 250. — (2) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XXIII, 347. — (3) Zeitschr. anal. Chem. III, 206.

Arsens. Salze.

a) 2656 Th. Wasser bei 15°.
b) 15088 Th. verdünntem wässerigem Ammoniak (1 Th. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und 8 Th. Wasser).
c) 843,9 Th. concentrirter Salmiaklösung (1 Th. Salmiak, 7 Th. Wasser).
d) 1315 Th. verdünnter Salmiaklösung (1 Th. Salmiak, 70 Th. Wasser).
e) 2871 Th. einer Mischung von 60 Th. Wasser, 10 Th. wässerigem Ammoniak von 0,96 spec. Gew. und 1 Th. Salmiak.

1 Th. des wasserfreien Salzes, $2MgO, NH_4O, AsO_5$, erfordert demnach von den genannten Lösungsmitteln:

a)	b)	c)	d)	e)
2788	15786	886	1380	3014 Th.

Dafs bei der Digestion eines Gemenges von Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel (wie man es bei der Fällung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff erhält) mit Ammoniak wieder Fünffach-Schwefelarsen (und folglich auch Arsensäure) gebildet wird, und dafs nach der Zersetzung mit salpeters. Silber eine gewisse Menge von arsens. Silber in der ammoniakalischen Lösung enthalten ist, hat C. Eckert (1) neuerdings bestätigt.

Antimon. Antimonwasserstoff.

E. Wiederhold (2) beschreibt eine Anzahl erfolgloser Versuche zur Darstellung eines festen Antimonwasserstoffs, in analoger Weise wie der feste Arsenwasserstoff erhalten wurde (3). Eine Legirung von Antimon mit Kalium, wie man sie am leichtesten durch Erhitzen von 4 Aeq. Kalium mit 1 Aeq. Antimonoxyd erhält, zersetzt sich in Berührung mit Wasser unter Abscheidung eines sammetschwarzen Pulvers von reinem Antimon. Eine Legirung von 1 Th. Antimon mit 5 Th. Zink hinterläfst bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure, 2 Th. Wasser) ein graphitartiges Pulver, von welchem der abgeschlämmte und zur Entfernung von Antimonoxyd mit Weinsäure behandelte leichtere Theil nach dem Trocknen etwas Wasserstoffgas bei 200° entwickelt, aber

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 357; Chem. Centr. 1865, 77. — (2) Pogg. Ann. CXXII, 487; Chem. Centr. 1864, 995; J. pharm. [3] XLVI, 315. — (3) Jahresber. f. 1863, 231.

nur etwa 1/4 von der der Formel Sb_2H entsprechenden Menge. Bei Anwendung zinkreicherer Legirungen, z. B. von 1 Th. Antimon und 30 Th. Zink ist der Rückstand wasserstofffrei.

Antimonjodid.

Antimonjodid, SbJ_5, soll nach van der Espt (1) durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. gepulvertem Antimon mit 5 Th. Jod in rothen durchscheinenden, durch Wasser in Jodwasserstoff und Antimonsäure zersetzbaren Platten erhalten werden. Auch beim Einleiten von Antimonwasserstoff in eine alkoholische Jodlösung soll dasselbe entstehen; weitere Angaben fehlen jedoch. Da Dreifach-Jodantimon ganz in derselben Weise krystallisirt erhalten wird (2), so scheint hier ein Irrthum vorzuliegen.

Zink.

Bouchardat und Fonssagrives (3) folgern aus von Ihnen angestellten Versuchen, daſs die Verwendung des Zinks zur Dachbedeckung und zu Gefäſsen zur Sammlung und Aufbewahrung des Regenwassers keine Gefahr nach sich ziehe, sofern das Wasser nur unbedeutende Spuren von Zink aufnehme und die unlöslichen Zinkverbindungen nur bei sehr starken Gaben schädlich wirkten.

Zinkoxyd.

G. vom Rath (4) beobachtete an künstlichem Zinkoxyd von Borbeck in Westphalen das Didodecaëder $P\,^3/_2$ (5) in Combination mit dem Prisma ∞P und der basischen Endfläche, zuweilen auch mit der Grundform. Spaltbarkeit parallel ∞P. Neigung von $P\,^3/_2 : P\,^3/_2$ in den stumpferen Endkanten = 161°,26'; in den schärferen = 147°,36'; in den Seitenkanten = 117°,4'.

(1) Aus Journal de pharmacie d'Anvers in Arch. Pharm. [2] CXVII, 115; Chem. Centr. 1864, 992. — (2) Jahresber. f. 1860, 172. — (3) J. pharm. [3] XLVI, 44. — (4) Pogg. Ann. CXXII, 406. — (5) Es ist diese Bezeichnung auf das von G. Rose beschriebene, gewöhnlicher als $^4/_3\,P$ gedeutete, Dihexaëder als Grundform P bezogen. Vgl. Rammelsberg's krystallographische Chemie, Berlin 1855, S. 29.

Indium.

F. Reich und Th. Richter (1) haben das *Indium* (2) in etwas gröſseren Mengen gewonnen und über Darstellung und Eigenschaften desselben weitere Mittheilung gemacht. Sie unterwarfen etwa 200 Pfund des früher erwähnten Rohmaterials nach dem Eindampfen mit Salzsäure der Destillation, behandelten das rohe Destillat mit wenig Wasser, um demselben den gröſsten Theil des Chlorzinks zu entziehen und isolirten den im Rückstande concentrirten Indiumgehalt nach folgendem Verfahren. Die saure Lösung wird durch Schwefelwasserstoff von fällbaren Metallen befreit, das Filtrat mit Salpetersäure oxydirt und durch sehr überschüssiges Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, welcher neben vorwiegendem Eisenoxyd alles Indiumoxyd und kleine Mengen von Zinkoxyd und Manganoxydul enthält, wird in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff übersättigt, der aus Schwefel und Schwefelindium nebst wenig Schwefeleisen, -mangan und -zink bestehende Niederschlag in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure aufgenommen und aus dieser Lösung das Indiumoxyd durch überschüssiges Ammoniak noch eisenhaltig abgeschieden. Durch Wiederholen dieser Behandlung und schlieſsliches Fällen der essigs. Lösung mit Schwefelwasserstoff läſst sich der Eisengehalt zum gröſsten Theil beseitigen; völlig eisenfreies Indiumoxyd erhält man jedoch nur durch fractionirte Fällung der salzsauren, vorläufig oxydirten Lösung mit Ammoniak oder kohlens. Natron, wobei der ganze Eisengehalt mit wenig Indiumoxyd in den ersten Niederschlag übergeht. Dasselbe Verfahren ist sowohl auf Blende (Blende von der Grube Himmelfahrt bei Freiberg enthält weniger als 0,1 pC. Indium), als auf das

(1) J. pr. Chem. XCII, 480; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 244; Bull. soc. chim. [2] II, 442; J. pharm. [3] XLVI, 466; Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 118; Chem. News X, 219; das auf das Atomgewicht Bezügliche auch Zeitschr. anal. Chem. III, 529. — (2) Jahresber. f. 1863, 236.

aus der Blende gewonnene Zink anwendbar, welches letztere stets Indium zu enthalten scheint und woraus sich dasselbe leichter als aus der Blende selbst darstellen läfst. — Das *Indium* ist von weifser silberähnlicher Farbe, sehr weich und ductil; es bewahrt seinen Glanz in der Luft wie in kaltem und kochendem Wasser. Das spec. Gew. ergab sich bei zwei Körnern = 7,11 und 7,147; bei einem ausgewalzten Blättchen = 7,277, verglichen mit Wasser von 20°,4 (die Bestimmungen wurden mit sehr kleinen Mengen ausgeführt). Das Metall schmilzt leicht auf Kohle vor dem Löthrohr und treibt mit metallischer Oberfläche, indem es der Flamme eine blaue Färbung ertheilt. Das Oxyd färbt Glasflüsse nicht, mit Borax giebt es beim Flattern grauen Email, mit Phosphorsalz auf Zusatz von Zinn eine graue Perle. In Salzsäure und Schwefelsäure ist das Metall etwas schwierig unter Wasserstoffentwickelung löslich, leicht dagegen in Salpetersäure. — *Indiumoxyd* ist blafs strohgelb, beim Erhitzen braun; im Wasserstoffstrom läfst es sich, wie Reich und Richter jetzt gefunden haben, in der Glühhitze leicht reduciren, wobei es zu Kugeln schmilzt und theilweise vom Wasserstoff mit fortgerissen wird, welchem es die Eigenschaft ertheilt mit blauer Farbe zu brennen. Kali und Ammoniak fällen aus den Lösungen des Indiumoxydes in Säuren weifses, im Ueberschufs unlösliches *Indiumoxydhydrat* von schleimiger Beschaffenheit. Schwefelwasserstoff zeigt gegen Indiumsalze ein ähnliches Verhalten wie gegen Zinksalze : mit Schwefelsäure oder Salzsäure stark angesäuerte Lösungen werden nicht, schwach saure theilweise, die essigs. dagegen vollständig gefällt. Frisch gefälltes *Schwefelindium* ist gelb, etwas dunkler als Schwefelcadmium; nach dem Trocknen erscheint es braun, zerrieben orangefarben; es schmilzt nicht in der Wärme und wird durch Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt. Indiumoxydhydrat bleibt bei der Behandlung mit Schwefelammonium weifs, auch aus der unter Zusatz von Weinsäure erhaltenen ammoniakali-

Indium. schen Lösung fällt Schwefelammonium einen weißen Niederschlag (vielleicht Sulfhydrat), der bei dem Trocknen oder auf Zusatz von Essigsäure in gelbes Schwefelindium übergeht. — *Indiumchlorid* ist rein weiß, sehr flüchtig und wird durch Sublimation leicht krystallisirt erhalten. — Das schwefels. Salz krystallisirt schwierig in weißen Blättchen. — Das Atomgewicht des Indiums In (als einatomiges Metall betrachtet) fanden Reich und Richter durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure, Fällen des Oxydes und Glühen in zwei Bestimmungen = 36,67 und 37,07 (H = 1); durch Bestimmung des Indium- und Schwefelgehaltes in reinem Schwefelindium = 37,19. — Zur Erzeugung des vorzugsweise characteristischen Indiumspectrums ist das Schwefelindium am besten geeignet; eine Methode zur quantitativen Bestimmung wurde bis jetzt nicht ermittelt.

Cadmium. Nach L. Alberti (1) läßt sich die Auflösung des Cadmiums in Säuren durch Zusatz von wenig Platinchlorid sehr beschleunigen; auch mit Brom und Jod vereinigt es sich bei Gegenwart von wenig Platin leichter als ohne dasselbe.

Jodcadmium. H. Vogel (2) verdampft zur Darstellung von Jodcadmium für photographische Zwecke eine Lösung von 20 Th. Jodkalium und 15 Th. schwefels. Cadmiumoxyd zur Trockne und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, aus welchem das gelöste Jodcadmium (15 Th.) leicht in schönen Krystallen zu erhalten ist.

Zinn. Zinnsäuren. R. Weber (3) hat die isomeren Modificationen der Zinnsäure einer neuen Untersuchung unterworfen, in der Absicht, die von Fremy (4) früher erhaltenen Resultate zu

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 167; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 124. — (2) N. Repert. Pharm. XII, 393; Chem. Centr. 1864, 576; Bull. soc. chim. [2] I, 286; J. pharm. [3] XLV, 288. — (3) Pogg. Ann. CXXII, 358; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 966. — (4) Jahresber. f. 1847-48, 438.

prüfen. — In dem lufttrockenen Hydrat der gewöhnlichen Zinnsäure (aus einer verdünnten Lösung von Zinnchlorid durch Marmor gefällt) fand Er 22,8 pC. Wasser; nach dem Trocknen über Schwefelsäure 12,1 - 12,5 pC.; in dem Hydrate der Metazinnsäure (aus Zinn und Salpetersäure erhalten) lufttrocken 21,3 pC., über Schwefelsäure getrocknet 11,2 pC.; Metazinnsäurehydrat, das aus Metazinnchloridlösung durch Marmor gefällt war, enthielt über Schwefelsäure getrocknet 11,1 - 11,5 pC. Wasser. Weber betrachtet hiernach die Zinnsäure- und Metazinnsäurehydrate als gleich zusammengesetzt, die lufttrockenen annähernd der Formel $SnO_2 + 2 HO$ (welche 19,4 pC. Wasser verlangt), die über Schwefelsäure getrockneten der Formel $SnO_2 + HO$ (mit dem berechneten Wassergehalt 10,8 pC.) entsprechend (1). Auch die von Fremy angegebenen Unterschiede in der Zusammensetzung der zinn- und metazinns. Salze fand Weber nicht bestätigt. Zinnsäurehydrat wird von zinns. Alkalien in großer Menge zu einer klaren Lösung aufgenommen, welche bei einem gewissen Zusatz endlich kleisterartig gelatinirt. Die möglichst mit Zinnsäure gesättigte und klar filtrirte Lösung hinterließ beim Verdunsten über Schwefelsäure eine amorphe noch wasserhaltige Masse, in welcher auf 1 Aeq. KO nahezu 5 Aeq. SnO_2 enthalten waren. Ein ähnliches Product, durch Auflösen von Metazinnsäurehydrat in Kalilauge und Verdunsten erhalten, ergab ein Verhältniß von 1 Aeq. KO auf 6 - 7 Aeq. SnO_2. Weber kommt hiernach zu dem Schluß, daß in dem Verhalten der beiden Hydrate der Zinnsäure gegen Basen kein wesentlicher Unterschied besteht und daß folglich der Metazinnsäure keine polymere Formel beizulegen ist. — Bezüglich der Bildungsweise und einiger Eigenschaften der Metazinnsäure hat Weber noch Folgendes angegeben. Salpetersäure von spec. Gew.

Zinnsäuren.

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1862, 170, wo $SnHO_3$ statt $SnHO_4$ zu lesen ist.

Zinnsäuren. 1,2 verwandelt das Zinn in der Kälte in salpeters. Zinnoxydul, Zinnsäure und Metazinnsäure, welche durch beigemengtes metazinns. Zinnoxydul gelb gefärbt ist. Mit concentrirter Säure vom spec. Gew. 1,35 erhält man bei guter Abkühlung Metazinnsäure und eine Lösung von salpeters. Zinnoxyd; durch Verdünnen und Erhitzen geht die Zinnsäure in sich abscheidende unlösliche Metazinnsäure über; die letztere entsteht demnach immer erst unter dem Einflufs der Wärme. — Die Metazinnsäure hat schwächere basische Eigenschaften als die Zinnsäure; Metazinnchlorid wird schon beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure zersetzt (der Rückstand hat annähernd die Formel $SnCl_2, 3SnO_2 + 5HO$) und in derselben Weise zersetzt sich beim Trocknen auch der durch Salzsäure aus einer solchen Lösung gefällte Niederschlag (1). Aehnliche basische Verbindungen des Zinnchlorides lassen sich durch Eintragen von Zinnoxydhydrat in die nicht zu verdünnte erwärmte Lösung des flüchtigen Zinnchlorides erhalten. Das Verhalten der Lösungen des Zinnchlorides und des Metazinnchlorides gegen verdünnte Schwefelsäure fand Weber ziemlich gleich; eine Unterscheidung der beiden Säuren läfst sich darauf nicht gründen (2).

Blei. A. T. Machattie (3) fand in einem sehr unreinen käuflichen Blei von krystallinischem Bruch und dem spec. Gew. 9,95 :

Blei	Antimon	Nickel	Eisen	X *)	Summe
82,75	10,86	5,20	0,86	0,33	100,00.

*) Verlust, mit Spuren von Arsen.

Bleiverbindungen. A. Streng (4) hat im weiteren Verfolg der Beobachtungen von Chancel (5) gefunden, dafs eine alkalische

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1858, 184. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847-48, 440. — (3) Chem. News X, 193. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 238; im Ausz. J. pr. Chem. XCIII, 476; Chem. Centr. 1864, 750. — (5) Jahresber. f. 1856, 376.

Lösung von Bleioxyd durch alkalische Lösungen von Chromoxyd, Zinnoxyd, Zinnoxydul, Antimonoxyd und arseniger Säure gefällt wird. Der unter diesen Umständen mit arseniger Säure entstehende Niederschlag ist weifs, anfangs feinkörnig, dann flockig, wird am Licht langsam schwarz und löst sich kaum in Wasser, aber leicht in Salpetersäure und Essigsäure. Kochendes Wasser entzieht ihm etwas arsenige Säure. Die Zusammensetzung entspricht der Formel 3 PbO, AsO_3 oder (wenn der zu etwa 1,4 pC. gefundene Wassergehalt wesentlich ist) 3 PbO, AsO_3, HO. Die Fällbarkeit des Bleioxyds durch arsenige Säure ist, sofern der Niederschlag in Kali nicht ganz unlöslich ist, zu einer volumetrischen Bleibestimmung mittelst titrirter Lösungen von arseniger Säure und Jod nicht verwendbar.

Thallium.

Bischoff (1) fand in einem Braunstein von unbekanntem Fundort neben Vanadin, Lithium und viel Arsen auch (etwa 1 pC.) Thallium (2). Der Braunstein war geringhaltig, mit einer braunen erdigen Schichte überzogen und von dichtem, halb glasartigem Bruch.

A. Schrötter (3) hat das Thallium in dem Lepidolith aus Mähren und in dem Glimmer aus Zinnwald nachgewiesen. Reducirt man die aus dem aufgeschlossenen Mineral erhaltenen Platinsalze des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums (nach Entfernung des Kaliumsalzes) in Wasserstoffgas bei niedriger Temperatur, so genügt es, den möglichst gut ausgewaschenen Platinmohr mit Schwefelsäure zu behandeln, um durch abermaliges Auswaschen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 375; Dingl. pol. J. CLXXII, 73; Chem. Centr. 1864, 815; Bull. soc. chim. [2] I, 349; J. pharm. [3] XLVI, 308. — (2) Eine von Crookes verfafste Zusammenstellung der bis jetzt erschienenen Litteratur über das Thallium, über seine Gewinnung und verschiedene Verbindungen findet sich in Chem. Soc. J. [2] II, 112; Chem. Centr. 1864, 1041. — (3) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 734; J. pr. Chem. XCI, 45; Chem. Centr. 1864, 864; Instit. 1864, 70; Chem. News IX, 169.

Thallium. desselben eine Lösung zu erhalten, welche die Thalliumreaction sehr entschieden zeigt.

Thalliumsalze, welche Natriumverbindungen und namentlich Chlornatrium enthalten, zeigen nach J. Nicklès (1) weder eine grüne Färbung der Flamme, noch die characteristische grüne Spectrallinie. Beide werden vollständig durch die gelbe Natriumflamme oder Natriumlinie verdeckt. — W. Crookes (2) hat indessen nachgewiesen, dafs diefs für die Spectrallinie nicht der Fall ist.

Zur technischen Gewinnung des Thalliums aus Glimmer und Lepidolith empfiehlt Schrötter (3), den durch Reduction der Platindoppelsalze des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums (vgl. S. 188) erhaltenen Rückstand sorgfältig auszuwaschen (wobei Cäsium- und Rubidiumchlorid in Lösung gehen), den gewaschenen Platinmohr in Königswasser zu lösen, zur Verjagung der freien Säure zu verdampfen und die trockene Masse in Wasser aufzunehmen, wobei der ganze Thalliumgehalt wieder als (wegen der Schwierigkeit den Platinmohr vollständig auszuwaschen etwas rubidiumhaltiges) Thalliumplatinchlorid zurückbleibt. Das letztere wird zur Zerlegung nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit fein granulirtem Zink gekocht, das überschüssige Zink aus den gefällten Metallen durch Salzsäure ausgezogen (wobei kein Thallium in Lösung geht) und der ausgewaschene Rückstand mit Salpetersäure erhitzt. Ein kleiner, durch Salpetersäure nicht ausziehbarer Theil des Thalliums wird bei der Auflösung des Platins als Thalliumplatinchlorid wiedergewonnen.

G. Werther (4) empfiehlt als zweckmäfsigstes Ver-

(1) Compt. rend. LVIII, 132; Instit. 1864, 11; Bull. soc. chim. [2] I, 454; J. pr. Chem. XCII, 505; Pogg. Ann. CXXI, 336; Chem. Centr. 1864, 404; Chem. News IX, 54; Phil. Mag. [4] XXVIII, 168. — (2) Chem. News IX, 54. — (3) In der S. 186 angef. Abhandl. — (4) J. pr. Chem. XCI, 385; XCII, 128, 351; Chem. Centr. 1864, 787: im Ausz. Bull. soc. chim. [2] II, 272; III, 58; J. pharm. [3] XLVI, 463; Chem. News X, 278.

fahren zur Darstellung des Thalliums, den Flugstaub wiederholt mit kohlens. Natron auszukochen und das Filtrat mit überschüssigem Schwefelammonium auszufällen. Der Niederschlag wird durch Auflösen in Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure in schwefels. Salz verwandelt, die ammoniakalische Lösung des letzteren mit Jodkalium gefällt und das Thalliumjodür durch Schmelzen mit Cyankalium reducirt. Für das spec. Gew. des Thalliums fand Werther Zahlen, welche zwischen 11,777 und 11,9 schwankten; von dem Atomgewicht vermuthet Er, es sei etwas niedriger als 204, etwa 203,5 oder 203,7. Es existiren nur zwei Oxyde das Thalliums: *Thalliumoxydul*, TlO und *Thalliumtrioxyd*, TlO_3, welches letztere mit Lamy's braunem, nach dem Glühen schwarzen Oxyd identisch ist. Das braune Trioxyd löst sich nicht in Alkalien und zersetzt sich auch nicht damit; beim Trocknen wird dasselbe aber, auch in gelinder Wärme, unter Bildung von durch Wasser auswaschbarem Oxydul theilweise (und, sofern sich kohlens. Salz erzeugt, ohne bemerkliche Aenderung des Gewichts) reducirt. In Säuren löst sich das gut ausgewaschene Trioxyd leicht auf und wird durch Alkalien wieder vollständig gefällt, ohne daſs im Filtrat Thalliumoxydul nachweisbar ist. Verdampft man aber die salzs. Lösung, so findet man (wie nach dem Trocknen des Trioxyds) stets etwas Oxydul. — *Thalliumtrichlorid*, $TlCl_3$, erhält man am leichtesten durch Behandlung von Thallium oder (wiewohl weniger schnell) von Thalliumchlorür mit Chlorgas unter Wasser, bis die farblose Lösung nicht mehr durch Platinchlorid gefällt wird. Durch Kochen beider mit Königswasser erhält man citronengelbe hexagonale oder hellgelbe Blättchen, welche Thalliumtrichlorid und -Chlorür in sehr wechselnden Verhältnissen enthalten. Die Anwesenheit des Thalliumchlorürs in diesem s. g. Sesquichlorid ist (da das Trichlorid durch Platinchlorid nicht gefällt wird) leicht durch das letztere Reagens nachzuweisen. Verdampft man die

Thalliumsalze.

wie oben angegeben dargestellte Lösung des Trichlorids (nach Entfernung des Chlorüberschusses durch einen Strom von Kohlensäure) im leeren Raum, so erhält man eine aus langen farblosen Prismen bestehende Krystallmasse von wasserhaltigem Thalliumtrichlorid, $TlCl_3 + 2\,HO$ (bisweilen auch lange zerfließliche, der Formel $TlCl_3 + 15\,HO$ entsprechende Nadeln). Bei 100° geht das Thalliumtrichlorid theilweise in Chlorür über und es bleiben dann beim Uebergießen mit Wasser farblose oder gelbe Blättchen des s. g. Sesquichlorids ungelöst. Das reine Trichlorid ist (wie auch die Verbindungen mit nur wenig Chlorür) sehr leicht löslich und zerfließlich. *Thalliumjodür*, TlJ, fällt aus verdünnten Lösungen citronengelb, aus concentrirten heißen orangegelb nieder und wird nachher ebenfalls citronengelb. Aus einer heißen Lösung von essigs. Kali gefällt behält es aber seine orangegelbe Farbe und bildet wasserfreie mikroscopische Krystalle (Würfel- oder Mittelkrystalle zwischen Würfel und Octaëder), welche beim Erhitzen zu einer schwarzrothen Flüssigkeit schmelzen und theilweise sublimiren. Es löst sich im Mittel nach Werther's Bestimmungen bei 13°,5 in 20000 Th., bei 23°,4 in 10000 Th. und bei 45° in 5400 Th. Wasser; von 85 procentigem Weingeist sind bei 13°,5 56330 Th. zur Lösung erforderlich. — *Unterschwefligs. Natron-Thalliumoxydul*, $3(NaO, S_2O_2) + 2(TlO, S_2O_2) + 10\,HO$, erhält man leicht durch Auflösen von Thalliumchlorür in siedendem unterschwefligs. Natron. Es krystallisirt in langen seideglänzenden verfilzten Nadeln oder aus wenig Wasser in kleinen (bezüglich ihres Wassergehaltes nicht untersuchten) Körnern. Es zerfällt beim Glühen in Schwefelnatrium, schwefels. Natron und in geschmolzenes lebhaft glänzendes Thalliumsulfür. *Thalliumsiliciumfluorür*, TlFl, $SiFl_2$, scheidet sich aus einer Lösung des kohlens. Thalliumoxyduls in viel Kieselsäure enthaltender Flußsäure in leicht löslichen, verzerrten, als sechsseitige Tafeln erscheinenden regulären Octaëdern aus.

Thalliumsalze.

Schwefels. Nickel-Thalliumoxydul, NiO, SO_3 + TlO, SO_3 + 6HO, scheidet sich (wie auch die nachstehenden, mit den entsprechenden Kali- oder Ammoniaksalzen ebenfalls isomorphen Doppelsalze) aus einer einen merklichen Ueberschufs des Nickelsalzes enthaltenden Lösung als grüne, luftbeständige, monoklinometrische Prismen aus, die bei 120° wasserfrei werden und erst beim Glühen sich zersetzen. Das dem Nickelsalz ähnliche *schwefels. Zinkoxyd-Thalliumoxydul*, ZnO, SO_3 + TlO, SO_3 + 6HO, ist farblos, glasglänzend; das schwieriger zu erhaltende *schwefels. Eisen-Thalliumoxydul*, FeO, SO_3 + TlO, SO_3 + 6HO, ist blafsgrün und das *schwefels. Magnesia-Thalliumoxydul*, MgO, SO_3 + TlO, SO_3 + 6HO, ist leichter löslich, als das ihm ähnliche Zinksalz (1). *Selens. Zinkoxyd-Thalliumoxydul*, ZnO, SeO_3 + TlO, SeO_3 + 6HO, hat dieselbe Form wie das schwefels. Salz, ist aber in Wasser schwerer löslich. *Unterschwefels. Thalliumoxydul*, TlO, S_2O_5, ist sehr leicht in Wasser löslich und schiefst in glasglänzenden tafelförmigen, wahrscheinlich mit dem entsprechenden Kalisalz isomorphen Krystallen an. Zweifach-kohlens. Thalliumoxydul scheint in fester Form nicht zu existiren, sofern eine mit Kohlensäure übersättigte Lösung des Oxyduls sowohl beim Erkalten, langsamem Verdunsten oder Fällen mit Weingeist stets nur nadelförmige oder blätterige Krystalle des einfach-kohlens. Salzes, TlO, CO_2, liefert. Eine neutral reagirende Lösung von kohlens. Thalliumoxydul zeigt nach dem Durchleiten von Luft alkalische Reaction und ebenso färbt sich damit getränktes Curcumapapier beim Trocknen braun, bei nachheriger Behandlung mit Kohlensäure wieder gelb u. s. w. Gegen eine Lösung von reinem oder einfach-kohlens. Salz enthaltendem Thalliumoxydul zeigt der

(1) Wie v. Lang (Jahresber. f. 1863, 254) hat auch Werther (J. pr. Chem. XCII, 358) die Krystallform des schwefels. Thalliumoxyduls bestimmt und dessen Isomorphie mit dem schwefels. Kali bestätigt.

Thallium-salze.

Curcumafarbstoff dagegen ein anderes Verhalten. Die mittelst des Metalls auf Curcumapapier gezogenen Striche werden nach dem Befeuchten zuerst braun und entfärben sich dann nach einiger Zeit, ohne dafs die braune Farbe nach wiederholtem Eintrocknen wieder herstellbar ist. Ganz so verhält sich ein mit Thalliumoxydullösung getränktes Curcumapapier. Auch durch Ammoniak oder Natron läfst sich in dem so gebleichten Papier die braune Farbe nicht mehr hervorrufen, sofern der Farbstoff durch das Thalliumoxydul zerstört wird. Beim Erhitzen schmilzt das weifse, krystallisirte kohlens. Thalliumoxydul zu einer bräunlichen Masse, welche sich in Wasser unter Rücklassung von braunem Oxyd nur zum kleineren Theil wieder löst.

O. L. Erdmann (1) berichtigt Seine frühere Angabe (2) über die Reaction des kohlens. Thalliums dahin, dafs zwar das neutrale Salz, aber nicht das saure alkalisch reagire. Leitet man reine Kohlensäure durch eine Lösung von Thalliumoxyd, so verschwindet bald alle alkalische Reaction; dieselbe tritt beim Erhitzen der Lösung unter Kohlensäureentwickelung wieder ein und es krystallisirt dann beim Verdampfen einfach-kohlens. Thallium in langen Nadeln. Ein mit dem zweifach-kohlens. Salz getränktes Curcumapapier bräunt sich nach einiger Zeit, selbst beim Liegen an der Luft, sofern wahrscheinlich mit dem Wasser Kohlensäure entweicht.

E. Willm (3) hat, anschliefsend an Seine früheren Angaben (4) über Doppelverbindungen des Thalliumchlorids, auch einige Brom- und Jodverbindungen des Thalliums untersucht. Das schon von Lamy beschriebene Thalliumbromür ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem nur sehr wenig löslich. Bei Gegenwart

(1) J. pr. Chem. XCI, 317; Chem. Centr. 1864, 941; J. pharm. [3] XLVI, 463. — (2) Jahresber. f. 1863, 250. — (3) Bull. soc. chim. [2] II, 89. — (4) Jahresber. f. 1863, 251.

Thalliumsalze.

von wenig Wasser löst es sich unter Erhitzung in Brom nach und nach zu einer Flüssigkeit, welche erst beim Verdunsten im leeren Raum zu einer stechend riechenden, gelben, zerfliefslichen, krystallinischen Masse von unreinem (bromärmerem) Thalliumtribromid erstarrt. Vermischt man die wässerige Lösung dieses Bromids mit Thalliumbromür oder unterwirft man sie einer theilweisen Reduction, so scheiden sich aus der heifsen Flüssigkeit zeisiggelbe, lange glänzende Nadeln ab, die unter dem Mikroscop als quadratische Prismen erscheinen und der Formel $Tl_2Br_4 = TlBr_3 + TlBr$ entsprechen. Durch Wasser werden dieselben in sich abscheidendes Bromür, in gelöst bleibendes Tribromid und in ein Sesquibromid von der Formel $Tl_4Br_6 = TlBr_3 + 3TlBr$, zerlegt, welches letztere in orangerothen durchscheinenden sechsseitigen Blättchen krystallisirt. Bei weiterer Behandlung mit Wasser zerfällt dasselbe ebenfalls unter Abscheidung von Thalliumbromür. — Mit Bromammonium bildet das Thalliumtribromid eine Verbindung von der Formel $TlBr_3, NH_4Br + 10HO$. Sie krystallisirt in langen gelben durchsichtigen Nadeln, welche im leeren Raum mit Leichtigkeit wasserfrei werden. Vermischt man eine concentrirte alkoholische Lösung von Thalliumtribromid mit Ammoniak, so bildet sich ein weifser, rasch gelb werdender Niederschlag von der Formel $TlBr_3, 3NH_3$; durch Wasser wird derselbe leicht unter Abscheidung von schwarzem Thalliumtrioxyd zersetzt. — Behandelt man 1 Aeq. Thalliumjodür mit einer Lösung von 2 Aeq. Jod in Jodkalium, so scheiden sich beim Verdampfen der alkoholischen Flüssigkeit fast schwarze, im durchscheinenden Licht granatrothe grofse Krystalle von der Formel TlJ_3, KJ ab. Als Pulver ist diese Verbindung lebhaft roth; schon bei 50 bis 60°, vollständiger bei 100° zerfällt sie unter Jodentwickelung in Thalliumjodür und Jodkalium; auch durch Wasser ist dieselbe zersetzbar.

Thalliumsalze.

Das Thalliumtrichlorid verbindet sich nach J. Nicklès (1), analog wie andere Chlor- und Brommetalle (2), in mehreren Verhältnissen mit Aether. Beim Einleiten von Chlor in wasserfreien Aether, in welchem metallisches Thallium oder besser Thalliumchlorür vertheilt ist, bilden sich nach und nach zwei Schichten, von welchen die untere, neben Substitutionsproducten des Aethers, die neue (durch Erhitzen von Thalliumtrichlorid auf 100° mit Aether nicht unmittelbar entstehende) Thalliumverbindung, $TlCl_3$, $2\,C_4H_5O$, $HCl + 2\,HO$, enthält. Sie bleibt beim Erhitzen des Products im Kohlensäurestrom auf 100° im Rückstand, löst sich in Aether und salzsäurehaltigem Wasser, zersetzt kohlens. Alkalien und scheidet mit einem Ueberschufs der letzteren braunes Thalliumtrioxyd, TlO_3, ab; schweflige Säure erzeugt damit Thalliumchlorür. Eine der Formel $TlBr_3$, $3\,C_4H_5O$ entsprechende Verbindung von Thalliumtribromid mit Aether wird in analoger Weise erhalten. Dieselbe löst sich in Bromammonium unter Bildung der Doppelsalze $TlBr_3$, $BrNH_4 + 4\,HO$ und $TlBr_3$, $BrNH_4 + 8\,HO$, von welchen das erstere in rhomboïdalen oder sechsseitigen Tafeln, das zweite in Nadeln krystallisirt; beide schmelzen unter 100° im Krystallwasser. Durch Einwirkung von Jod auf Thallium und Aether entsteht eine braune Lösung, aus welcher sich nach und nach in jodhaltigem Aether leichtlösliche Nadeln von Thalliumtrijodid, TlJ_3, absetzen. Besser ausgebildete Krystalle dieser Verbindung bestimmte Nicklès als gerade rhombische Prismen mit den Flächen $\infty P . \infty\bar{P}\infty . \bar{P}\infty . n(?)\bar{P}\infty$ (es ist $\infty P : \infty P$ im makrodiagonalen Hauptschnitt = 79°,45; $\infty P : \infty\bar{P}\infty$ = 140°,38; $\bar{P}\infty : \infty\bar{P}\infty$ = 160°,35'). Die Verbindung dieses Jodids mit Jodammonium

(1) Compt. rend. LVIII, 537; Instit. 1864, 89; J. pharm. [4] I, 22; Bull. soc. chim. [2] I, 467; Chem. News IX, 241; J. pr. Chem. XCII, 301; Chem. Centr. 1864, 412. — (2) Jahresber. f. 1861, 199.

bildet rothe rhombische Tafeln, welche in der Wärme ohne zu schmelzen Wasser und Jod verlieren.

Nach Fr. Kuhlmann (1) greift Fluorwasserstoffsäure das Thallium, ähnlich wie das Blei, nur schwierig an; kohlens. Thallium löst sich aber leicht in der Säure und aus der Lösung krystallisirt wasserhaltiges Fluorthallium in weifsen, am Licht unveränderlichen, von einem schiefen rhombischen Prisma sich ableitenden Krystallen mit diamantglänzenden Facetten. Das Fluorthallium verflüchtigt sich vollständig als weifse krystallinische, im Licht ähnlich dem Chlorsilber schwarz werdende Masse von der Zusammensetzung TlFl. Die Lösung des Fluorthalliums reagirt auch nach wiederholtem Umkrystallisiren sauer; die krystallisirte Verbindung zersetzt sich langsam an der Luft unter Entwickelung von Fluorwasserstoff. Neben der Löslichkeit des Fluorthalliums spricht insbesondere die Existenz eines Fluorsilicium-Fluorthalliums, TlFl, $SiFl_2$ + 2 HO (vgl. S. 248), für die Analogie des Metalls mit den Alkalien. Man erhält dieses mit saurer Reaction leicht in Wasser lösliche Doppelfluorid durch Behandlung von kohlens. Thallium mit Kieselflufssäure. Es krystallisirt kubisch, destillirt ohne Zersetzung und greift Glas erst nach längerer Zeit an.

Molybdäns. Thallium, TlO, MoO_3, wird nach P. S. Oettinger (2) durch doppelte Zersetzung von molybdäns. Natron mit salpeters. Thallium erhalten und scheidet sich in perlmutterglänzenden Schuppen ab, die sich schwer in reinem, leichter in ammoniakhaltigem Wasser lösen. Das von Kuhlmann schon dargestellte *selens. Thallium*, TlO, SeO_3, bildet sich auch beim Auflösen von Thallium in Selensäure unter Wasserstoffentwickelung und Ausscheidung von Selen. Es krystallisirt in prachtvollen

(1) Compt. rend. LVIII, 1037; Bull. soc. chim. [2] III, 57; Chem. News X, 37. — (2) Vorl. Notiz : Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 440; J. pharm. [3] XLVI, 463.

Thalliumsalze.

Nadeln. *Wolframs. Thallium*, analog wie das molybdäns. Salz erhalten, ist ein weifses, in Wasser schwer lösliches Pulver. *Jods. Thallium*, TlO, JO_5, fällt beim Vermischen von jods. Kali mit salpeters. Thallium als weifses, in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter lösliches Pulver nieder. Broms. Thallium hat ähnliche Eigenschaften.

Neutrales oxals. Thallium, C_2TlO_4, krystallisirt, nach W. Crookes (1), aus der Lösung gleicher Aequivalente von Oxalsäure und kohlens. Thallium in siedendem Wasser in kleinen perlmutterglänzenden wasserfreien Prismen. Das Salz zersetzt sich erst oberhalb 249° und erfordert bei 100° 11,07 Th., bei 15° 69,27 Th. Wasser zur Lösung. *Zweifach-oxals. Thallium*, $C_4HTlO_8 + 2HO$, entsteht in derselben Weise unter Anwendung von 2 Aeq. Oxalsäure. Es setzt sich in grofsen perlmutterglänzenden Blättern ab, welche bei 132° unter Verlust von 3,6 pC. Wasser undurchsichtig werden. Das Salz löst sich bei 15° in 18,73 Th. und in der Siedehitze in weniger als dem eigenen Volum Wasser.

F. Kuhlmann j. (2) hat aufser den im Jahresbericht für 1862, 187 angeführten Thalliumverbindungen noch die folgenden beschrieben : *Phenyls. Thallium*, $C_{12}H_5TlO_2$, fällt beim Vermischen einer Thalliumoxydlösung mit Phenylsäure als krystallinisches Pulver nieder. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus heifsem Wasser in prachtvollen feinen Nadeln und schmilzt ohne Zersetzung. *Pikrins. Thallium*, $C_{12}H_2Tl(NO_4)_3O_2$, ist löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und krystallisirt, wie das Kalisalz, in gelben, seideglänzenden und stark verpuffenden Nadeln. *Pikramins. Thallium*, $C_{12}H_4Tl(NO_4)_2NO_2$, ist ein schwarzrother, krystallinischer, in Alkohol fast unlöslicher Niederschlag, der aus siedendem Wasser in kleinen

(1) Chem. News IX, 1; Bull. soc. chim. [2] I, 278; Chem. Centr. 1864, 410. — (2) Bull. soc. chim. [2] I, 330.

Thallium-salze.

regelmäfsigen Krystallen sich absetzt. *Sulfanils. Thallium* ist zerfliefslich, nur wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und am leichtesten aus einer Mischung von Wasser, Alkohol und Aether krystallisirbar. *Selenthallium*, TlSe, fällt beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine Lösung von kohlens. Thalliumoxydul in grauen glänzenden, beim Trocknen schwarz werdenden Blättern nieder. Mit Schwefelsäure und Salzsäure entwickelt es Selenwasserstoff. Bei 340° schmilzt es. *Selenigs. Thalliumoxydul*, TlO, SeO_2, entsteht bei der Oxydation von Selenthallium mittelst Salpetersäure, leichter beim Sättigen von seleniger Säure mit einem Ueberschufs von kohlens. Thalliumoxydul. Es reagirt alkalisch, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether und krystallisirt in sehr feinen glimmerartigen Blättchen. *Zweifach-selenigs. Thalliumoxydul*, TlO, 2 SeO_2 + HO, ist noch leichter in Wasser löslich und krystallisirt am besten aus der mit etwas Alkohol versetzten Lösung. *Selens. Thalliumoxydul*, TlO, SeO_3, ist in kaltem Wasser schwerlöslich, in Alkohol und Aether unlöslich und krystallisirt in langen weifsen prismatischen Nadeln, welche wie das schwefels. Thallium mit dem schwefels. Kali isomorph sind (vgl. S. 253).

J. Nicklès (1) erhielt aus der Mutterlauge der schwefels. Lösung von unreinem (thonerdehaltigem) Chlorthallium den Eisenthallium-Alaun, Fe_2O_3, 3 SO_3 + TlO, SO_3 + 24 HO. Das Salz bildet amethystfarbene Octaëder, welche sich sehr leicht in Wasser lösen und schon unter 100° schmelzen, indem sie 29,8 pC. Wasser verlieren und eine spröde glasartige Masse bilden. Letztere löst sich nur langsam in Wasser unter Rücklassung eines ocherartigen Absatzes. Nicklès giebt an Krystalle erhalten zu haben, welche $^1/_3$ Thonerde und $^2/_3$ Eisenoxyd, und andere die $^1/_3$ Eisenoxyd und $^2/_3$ Thonerde enthielten. –

(1) J. pharm. [3] XLV, 24, 142.

W. Crookes und A. H. Church (1) haben den reinen Eisenthalliumalaun von obiger Formel ebenfalls dargestellt und W. H. Miller an den Krystallen die gewöhnliche Combination der Alaune : O . ∞O∞ . ∞O mit vorherrschendem Octaëder und deutlicher Spaltbarkeit nach den Octaëderflächen bestimmt. Den Brechungsindex fand Derselbe für den hellsten Theil des Sonnenspectrums = 1,469.

Löslichkeit der Thalliumsalze.

W. Crookes (2) giebt für die Löslichkeit einer Anzahl von Thalliumsalzen die nachstehenden Zahlen. Es löst sich 1 Th. des Salzes in Wasser :

	bei 15°	bei 100°
Thalliumchlorür	283,4 Th.	52,5 Th.
Thalliumsesquichlorür	380,1 „	52,9 „
Thalliumjodür	4453,0 „	842,4 „
Thalliumplatinchlorid	15585,0 „	1948,0 „
Schwefels. Thallium	21,1 „	5,4 „
Salpeters. „	9,4 „	— „
Kohlens. „	24,8 „	3,6 „
Oxals. „	69,3 „	11,0 „
2fach-oxals. „	18,7 „	— „
Phosphors. „	201,2 „	149,0 „
3fach-chroms. „	2814,0 „	438,7 „

Für die Löslichkeit der Platindoppelsalze des Kaliums, Ammoniums, Rubidiums und Cäsiums fand Crookes, im Vergleich mit der des Thalliumplatinchlorids, folgende Verhältnisse. Es löst sich 1 Th. :

	in Wasser von 15°	von 100°
Kaliumplatinchlorid	108 Th.	19 Th.
Ammoniumplatinchlorid	150 „	80 „
Rubidiumplatinchlorid	740 „	157 „
Cäsiumplatinchlorid	1308 „	261 „
Thalliumplatinchlorid	15585 „	1948 „

Eisen. Stahl

Graham Stuart und W. Baker (3) haben den Stickstoffgehalt des Stahls und Eisens zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Sie bestimmten denselben,

(1) Chem. News IX, 205. — (2) Chem. News IX, 37; Bull. soc. chim. [2] I, 266. — (3) Chem. Soc. J. [2] II, 390; Chem. News X, 245.

Stahl.

indem Sie trockenen oder feuchten Wasserstoff über das zerkleinerte und zur hellen Rothgluth erhitzte Metall und hierauf, zur Absorption des nach Ihrer Voraussetzung gebildeten Ammoniaks, durch verdünnte titrirte Schwefelsäure leiteten. Durch zahlreiche und mit Sorgfalt ausgeführte Versuche kamen Sie zu dem Resultat, daſs sich ein merklicher Stickstoffgehalt ergiebt, wenn die Luft aus dem Apparat nicht bis auf die letzte Spur ausgetrieben wird; daſs dagegen, wenn dieser Bedingung durch langes vorläufiges Ueberleiten von Wasserstoff genügt wurde, entweder kein Stickstoff (in zehn Versuchen), oder nur geringe Spuren (in dreizehn Versuchen 0,004-0,018 pC.) aufgefunden wurden. Indem Baker und Stuart diesen Gehalt als durchaus unerheblich und meistens aus der dem Metall anhaftenden oder im Apparat enthaltenen Luft erklärbar betrachten, schlieſsen Sie, daſs Stahl und Schmiedeeisen den Stickstoff nicht als wesentlichen und sogar nur selten als zufälligen Bestandtheil enthalten (nur bei dem Bessemer'schen Verfahren bilde sich vielleicht eine dem Stickstofftitan analoge Verbindung) und daſs der Stickstoff demnach auch mit den Eigenschaften des Stahls in keinem Zusammenhang stehe. — Da sich aus der früheren Erörterung dieses Gegenstandes (1) bereits ergeben hat, daſs der (von Fremy als wesentlich betrachtete) Stickstoffgehalt des Stahls jedenfalls auſserordentlich gering ist; daſs ferner der Stahl beim Erhitzen in trockenem Wasserstoff unverändert bleibt, und daſs feuchter Wasserstoff, wie Fremy selbst angegeben, wohl zur Nachweisung aber nicht zur Bestimmung des Stickstoffs dienen kann, so scheinen diese Versuche nicht ganz entscheidend zu sein. Wir verweisen daher sowohl bezüglich ihrer Einzelheiten, als bezüglich einer aus Anlaſs derselben stattgehabten Discussion (2) auf die angeführte Literatur.

(1) Jahresber. f. 1861, 283, 288, 291, 294. — (2) Chem. News X, 247.

Stahl.

Ob bei dem Cämentationsprocefs die Stahlbildung durch directe Aufnahme von Kohlenstoff, oder ob sie durch Intervention des Kohlenoxydes oder der Cyanüre erfolgt, ist Gegenstand mehrfacher Erörterungen gewesen. F. Margueritte (1) theilte Versuche mit, nach welchen weiches und durch Ausglühen im Wasserstoffstrom von seinem Schwefel- und Stickstoffgehalt befreites Eisen (als Blech und Draht angewandt) in Berührung mit Diamant, Zuckerkohle oder Graphit in einer Atmosphäre von reinem und trockenem Wasserstoff bei hoher Temperatur in geschmolzenes Gufseisen, bei niedrigerer durch Cämentation in Stahl übergeht. Er beobachtete ferner (2), dafs ein sehr reines, insbesondere nur wenig Silicium enthaltendes Stabeisen durch zweistündiges lebhaftes Rothglühen in einem Strom von Kohlenoxydgas unter Entwickelung von Kohlensäure in Stahl umgewandelt wurde (die Gewichtszunahme des Eisens betrug etwa 0,5 pC.). Da dasselbe Resultat sich ergab, wenn das Eisen vorläufig längere Zeit in einem Strom von reinem Wasserstoff geglüht worden war, oder wenn reines, aus dem oxals. Oxydulsalz reducirtes Metall angewandt wurde, so schliefst Margueritte, dafs Stickstoff zur Stahlbildung nicht nothwendig ist und in die Constitution des Stahls nicht eingeht. — In einer dritten Notiz (3) bespricht Derselbe eingehender die Folgerungen aus diesen Ergebnissen. Er hält es für bewiesen, dafs Eisen sich entweder durch directe Aufnahme von Kohlenstoff oder durch Zerlegung des Kohlenoxydes in Stahl verwandeln kann, und dafs diese beiden Vorgänge bei dem industriellen Procefs die wesentlichen sind (doch

(1) Compt. rend. LIX, 139; Instit. 1864, 227; Bull. soc. chim. [2] II, 139; J. pharm. [3] XLVI, 181; J. pr. Chem. XCII, 497; Dingl. pol. J. CLXXIV, 226; Chem. News X, 282. — (2) Compt. rend. LIX, 185; Instit. 1864, 286; Bull. soc. chim. [2] II, 333; J. pharm. [3] XLVI, 187; Dingl. pol. J. CLXXIV, 226; Chem. Centr. 1865, 7. — (3) Compt. rend. LIX, 376; Instit. 1864, 266; Bull. soc. chim. [2] II, 333; Dingl. pol. J. CLXXV, 365.

Stahl.

können auch andere kohlenhaltige Gase hierbei wirksam sein), die Einwirkung von Cyanüren dagegen, wenn diese sich überhaupt bilden, nicht in Betracht komme. — H. Caron (1) stimmt, indem Er an Seine früheren Untersuchungen (2) erinnert, mit Margueritte bezüglich der Entbehrlichkeit des Stickstoffs bei der Stahlbildung überein; die Ansicht, dafs Kohlenoxyd die Cämentation bewirken könne, hält Er dagegen für ungerechtfertigt. Er beobachtete Seinerseits, dafs dieses Gas in der Rothglühhitze nicht auf Eisen einwirkt, unterhalb der Erweichungstemperatur des Glases aber von demselben fast unbegrenzt zersetzt wird und sich, wie es scheint, zu einem kleinen Theil auch unzersetzt damit verbindet. 0,7 Grm. reducirtes Eisen zeigten nach 6stündigem Ueberleiten von Kohlenoxydgas bei der angegebenen Temperatur eine Gewichtszunahme von 2,470 Grm. (das Product enthielt eine geringe Menge Sauerstoff); ähnliche Resultate wurden auch mit nach Chenot's Verfahren (3) dargestelltem Eisenschwamm und mit metallischem Nickel (4) erhalten. Aus diesem Versuch und aus bekannten Thatsachen folgert Caron, dafs die Stahlbildung durch Kohle oder Kohlenoxyd, wenn sie überhaupt stattfinde (was Er für jetzt nicht bespreche), doch bei dem Cämentationsprocefs nur von untergeordneter Bedeutung sei. Er vermuthet, dafs in Margueritte's Versuchen ein Sauerstoffgehalt des Kohlenoxydes oder der Siliciumgehalt des Eisens die Kohlensäureentwickelung veranlafst und dafs die hauptsächliche Zersetzung des Kohlenoxydes nur bei dem Anwärmen und der Abkühlung stattgefunden habe. Margueritte (5) hat diese Kritik Seiner Versuche als unberechtigt zurückgewiesen. — Die hiernach

(1) Compt. rend. LIX, 333; Instit. 1864, 297; Bull. soc. chim. [2] 334; Dingl. pol. J. CLXXV, 367. — (2) Jahresber. f. 1861, 289. — (3) Jahresber. f. 1849, 623. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 307. — (5) Compt. rend. LIX, 518; Instit. 1864, 299; Bull. soc. chim. [2] II, 335; Dingl. pol. J. CLXXV, 371.

Stahl. von beiden Chemikern fortgesetzte Discussion dieses Gegenstandes hat weder entscheidende Thatsachen, noch neue Gesichtspunkte geliefert und läfst sich in Folgendem zusammenfassen. Caron (1) (welcher die Verwandlung in Stahl nur dann als erwiesen ansieht, wenn Eisenstäbe von 1 Quadratcentim. Querschnitt und 30 Centimeter Länge sich nach der Behandlung härten lassen und dann durch die Feile nicht mehr angegriffen werden) führt zunächst für die von Ihm angenommene wesentliche Rolle der Cyanüre die Thatsache an, dafs nur neue (alkalihaltige) Kohle bei der Cämentation brauchbar ist, was sich daraus erkläre, dafs die einmal gebrauchte den gröfsten Theil ihres Alkaligehaltes bereits abgegeben hat. Alle alkalifreie Kohle ist nach Caron zur Cämentation in einer Atmosphäre von Luft oder Ammoniak absolut untauglich; auch durch Säuren ausgelaugte Holzkohle ist aus demselben Grunde fast unbrauchbar; sie erlangt ihre Wirksamkeit durch Zusatz von Alkali sogleich wieder. Gutes Stabeisen fand Caron nach zwölfstündigem Rothglühen im Kohlenoxydstrom nicht einmal oberflächlich verändert; ebensowenig trat Stahlbildung ein, als Stabeisen bei beschränktem Luftzutritt mit Gaskohle längere Zeit geglüht wurde (diese Kohle war sehr unrein und schwefelhaltig, aber frei von Alkalien), sie fand aber im letzteren Falle sogleich statt, wenn der Gaskohle kohlens. Alkalien oder Baryt zugesetzt wurden. Caron erinnert noch an ältere Versuche von Percy (2), welche dafür sprechen,

(1) Compt. rend. LIX, 613, 819, 953; Instit. 1864, 321, 363, 385; Dingl. pol. J. CLXXV, 374; CLXXVI, 217, 297. — (2) Percy erhitzte in einer Glasröhre zwei Stücke Eisen, von welchen das eine in Zuckerkohle eingebettet war, das andere frei lag, zum schwachen Rothglühen und leitete einen Strom von Wasserstoff in der Weise durch die Röhre, dafs derselbe zuerst das im Kohlenpulver liegende und dann das freiliegende traf; beide Stücke zeigten sich hiernach in Stahl verwandelt. War die Kohle vorläufig bis zum Schmelzpunkt des Eisens erhitzt, so fand keine Cämentation mehr statt. Nach 7stündigem Glühen von Stabeisen in Kohlenoxyd fand Percy nur eine unerhebliche Gewichtszunahme.

Stahl.

dafs Kohlenstoff bei Rothglühhitze auf Eisen nie direct, sondern nur in der Form einer gasförmigen Verbindung wirkt. Wird die Temperatur bis zum Schmelzen des Productes gesteigert, so entsteht bei Anwendung von weniger Kohlenstoff geschmolzener Stahl, bei Anwendung eines Ueberschusses geschmolzenes Roheisen, aber diese Vorgänge sind nicht mehr mit der Cämentation vergleichbar. Caron beharrt schliefslich bei der Ansicht, bei der Cämentation seien weder Kohle als solche, noch Kohlenoxyd, sondern entweder Cyanüre oder Kohlenwasserstoffe wirksam. — Margueritte (1) (welcher die Stahlbildung nur an kleinen Mengen von Eisendraht constatirte) führt zur Stütze Seiner Ansicht die folgenden Versuchsresultate an. Kohlenoxyd wird sowohl durch Stabeisen als durch das reducirte, fein zertheilte oder gesinterte Metall zerlegt, und zwar bei Temperaturen, welche von der beginnenden Rothglühhitze bis zum Schmelzpunkte der Producte variiren. Reines Eisen geht dabei in Kohleneisen über (der Kohlenstoffgehalt betrug für das reducirte fein zertheilte nach schwachem Glühen 6,6 pC.; nach heftigem Glühen 0,5 pC.; für das gesinterte nach schwachem Glühen 1,5 pC.), Stabeisen wird in Stahl verwandelt; die Reaction ist demnach von Verunreinigungen und insbesondere von einem Siliciumgehalt unabhängig. Reine alkalifreie Kohle verwandelt Eisendraht bei niederer Temperatur in Stahl, bei höherer in geschmolzenes Roheisen. Die verhältnifsmäfsige Unwirksamkeit der einmal gebrauchten Kohle leitet Margueritte von ihrer gröfseren Dichte und dem Verlust der wasserstoffhaltenden Gase ab. Er betrachtet eine kohlensäurefreie Atmosphäre, wie sie bei dem industriellen Procefs gegeben ist, als wesentlich für die Cämentation und vermuthet, dafs Caron dieser Be-

(1) Compt. rend. LIX, 726, 821, 1043; Instit. 1864, 347, 368; 1865, 1; Bull. soc. chim. [2] II, 335; Dingl. pol. J. CLXXV, 377; CLXXVI, 220, 301.

dingung ebensowenig genügt habe, als Percy. Er beharrt schliefslich gleichfalls bei Seiner zuerst ausgesprochenen Ansicht und sieht auch in Percy's Versuchen nur einen weiteren Beweis dafür, dafs die Stahlbildung nicht durch Vermittelung von Cyanüren erfolgt, welche Annahme nach Ihm überhaupt blos auf Wahrscheinlichkeitsgründen beruht. — Jullien (1) theilte gelegentlich der vorstehenden Erörterungen Versuche aus dem Fabrikbetriebe mit, nach welchen Eisenstäbe durch Cämentation in gepulvertem natürlichem Graphit ganz eben so in guten Stahl verwandelt wurden, wie in Holzkohle. Mit Kohlenoxyd war Ihm die Umwandlung zwar nicht gelungen, doch hält Er sie wegen der durch Deville (S. 128) nachgewiesenen Zersetzbarkeit dieses Gases in hoher Temperatur für möglich.

Eisensulfurete.

Rammelsberg (2) hat über die Bildungsweise und Zusammensetzung der Eisensulfurete Folgendes mitgetheilt. Bei gelindem Erhitzen von reducirtem Eisen mit Schwefel entsteht Bisulfuret, welches bei mäfsigem Glühen ungefähr $^1/_{20}$ seines Schwefelgehaltes abgiebt, nach etwas stärkerem annähernd die Zusammensetzung des Sesquisulfurets Fe_2S_3 annimmt und in heftigem Feuer zu einer porösen Masse von Einfach-Schwefeleisen FeS schmilzt. — Das durch Aufwerfen von Schwefel auf stark glühendes Eisen erhaltene blasige Product (vom spec. Gew. 5,067) ergab sich nahezu der Formel Fe_6S_5 entsprechend zusammengesetzt; es scheint, da es durch den Magnet ausziehbares Eisen enthält, ein Gemenge von Einfach-Schwefeleisen und metallischem Eisen zu sein. Im gepulverten Zustand mit überschüssigem Schwefel gemengt und mäfsig erhitzt, geht es in Sesquisulfuret (vom spec. Gew. 4,41) über, welches bei heftigem Glühen Einfach-Schwefeleisen (spec.

(1) Compt. rend. LIX, 915; LX, 35; Dingl. pol. J. CLXXVI, 221. — (2) Pogg. Ann. CXXI, 337; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1864, 22; J. pr. Chem. XCI, 396; Chem. Centr. 1865, 17; kurze Notiz in Bull. soc. chim. [2] II, 347; Instit. 1864, 151.

Eisensulfurete.

Gew. 4,79) hinterläfst (1). — Glüht man eine Mischung von Eisenoxyd mit überschüssigem Schwefel heftig in einem verschlossenen Tiegel, so erhält man gesintertes, schwach magnetisches Schwefeleisen vom Aussehen des Magnetkieses und auch nach wiederholtem Erhitzen mit Schwefel einen kleinen Rückhalt von Eisenoxyd einschliefsend; bei schwächerem Erhitzen entstehen gelbgraue Gemenge von Sesquisulfuret und Bisulfuret nebst Eisenoxyd, welche erst nach mehrmaligem Erhitzen ungefähr die Zusammensetzung des Sesquisulfurets annehmen. — Bei der Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf Eisenoxyd entsteht zwischen 100° und der Glühhitze ein Oxysulfuret von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 + 3Fe_2S_3$, welches sich durch Glühen im Wasserstoffstrom in ein Gemenge von Einfach-Schwefeleisen und metallischem Eisen verwandelt. Wurde die Temperatur bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff zum lebhaften Glühen gesteigert und mehrere Stunden unterhalten, so war das Product sauerstofffrei und entsprach in seiner Zusammensetzung einer zwischen Fe_5S_6 und Fe_6S_7 intermediären Verbindung von Sulfuret und Sesquisulfuret. Durch Erhitzen des Schwefelkieses in verschlossenen Gefäfsen oder in einem Strom von Kohlensäure erhielt Rammelsberg, auch wenn die Temperatur bis zum Erweichen des Glases gesteigert wurde, immer einen pulverigen Rückstand von der Zusammensetzung des Magnetkieses; nur beim Erhitzen im Wasserstoffstrom blieb Einfach-Schwefeleisen.

(1) Rammelsberg giebt in dieser Abhandlung eine Zusammenstellung der specifischen Gewichte aller bekannten natürlichen und künstlichen Schwefelverbindungen des Eisens. Er hebt hervor, dafs bei diesen Sulfureten das specifische Gewicht unabhängig ist von den relativen Mengen der Bestandtheile. Das krystallisirte Bisulfuret ist schwerer als das Sulfuret; dieses ist jedoch schwerer als das Sesquisulfuret.

Siliciumeisen.

H. Hahn (1) hat einige Verbindungen des Siliciums mit Eisen dargestellt und die Producte näher untersucht, welche sich beim Auflösen des Roheisens in Säuren bilden. 1) Durch Schmelzen einer Mischung von 60 Grm. Kieselfluornatrium, 20 Grm. Natrium, 22 Grm. Gufsstahl und 60 Grm. Zink mit Kochsalz im Gebläseofen wurde ein dem Siliciummangan (2) ähnlicher, spröder, krystallinisch-blätteriger Regulus erhalten, der 10,09 pC. Silicium enthielt, nicht unbedeutenden Magnetismus zeigte, das spec. Gew. 7,018 bei 17° hatte und selbst von concentrirter Salzsäure kaum angegriffen wurde. 2) Eisenchlorür-Chlornatrium (erhalten durch Schmelzen von 40 Grm. Eisen, 150 Grm. Salmiak und 80 Grm. Chlornatrium), 5 Grm. Silicium und 25 Grm. Natrium lieferten bei 2½stündigem Schmelzen mit Flufsspath 25 Grm. eines wohlgeflossenen, weifsen, spröden Siliciumeisens von dem spec. Gew. 6,611 und einer der Formel Fe_2Si entsprechenden Zusammensetzung (20,29 pC. Si, 79,71 pC. Fe). Beim Auflösen einer gröfseren Menge dieses Siliciumeisens in verdünnter Flufssäure blieb ein krystallinischer, aus nahezu gleichen Theilen Silicium und Eisen bestehender Rückstand. 3) Eisenchlorür-Chlornatrium (aus 40 Grm. Eisen erhalten), 60 Grm. Kieselfluornatrium und 45 Grm. Natrium lieferten in der Nickelschmelzhitze etwa 9 Grm. eines in die Schlacke eingesprengten sehr spröden Siliciumeisens, dessen Zusammensetzung (mit 30,86 pC. Si und 69,14 pC. Fe) der Formel Si_9Fe_{10}, also wahrscheinlich einem Gemenge von FeSi und Fe_2Si entsprach. Dasselbe war nur schwach magnetisch, nicht krystallinisch und von dem spec. Gew. 6,239 bei 19°. — In dem durch rauchende Schwefelsäure oder durch Brom absorbirbaren

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 57; im Ausz. J. pr. Chem. XCII, 359; Chem. Centr. 1864, 517; Bull. soc. chim. [2] I, 220; J. pharm. [3] XLV, 283; Phil. Mag. [4] XXVII, 498. — (2) Jahresber. f. 1857, 205.

(bei weifsem Eisen 1,26 bis 1,6, bei grauem Eisen 0,36 bis 0,28 Vol.-pC. betragenden) Theil des Gases, welches sich beim Lösen des Roheisens in Säuren entwickelt, erkannte Hahn, durch Bildung der Bromverbindungen und Ermittelung des Siedepunkts und der Zusammensetzung derselben, die Anwesenheit von Aethylen, Propylen, Butylen, Amylen und Caproylen. Acetylen liefs sich nicht nachweisen. Ueber die Natur der durch Schwefelsäure nicht absorbirbaren, ebenfalls nur einen unbedeutenden Theil des Gasvolums ausmachenden Kohlenwasserstoffe ergab die eudiometrische Analyse keinen bestimmten Aufschlufs. Das beim Lösen von weifsem Eisen in etwas gröfserer Menge als bei Anwendung von grauem Eisen sich bildende Oel erwies sich nach geeigneter Reinigung ebenfalls als ein zwischen 110 und 290° siedendes Gemenge von dem Aethylen homologen Kohlenwasserstoffen. Aufser diesen bildet sich ein unangenehm nach Pflanzenölen riechendes, aus der Lösung in Schwefelsäure durch Wasser abscheidbares Oel, sowie ein bei Luftzutritt oder bei der Behandlung mit Chlorwasser braun und harzartig werdender Körper. Der getrocknete, in Säuren unlösliche Rückstand des Eisens enthält eine in Alkohol und Aether mit gelber Farbe lösliche extractartige, sauer reagirende, durch Bleizucker fällbare Substanz, und in dem durch Kali und Kupferchlorid nicht absorbirbaren Theil des Gases findet sich eine in Alkohol lösliche, Quecksilberchlorid weifs fällende Schwefelverbindung.

Siliciumeisen.

Nach M. Siewert (1) wird reines Eisenoxyd (aus oxals. Oxydulsalz erhalten) durch trockenen Wasserstoff unter-

Eisenoxyd.

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XXIII, 1. Siewert hat gelegentlich dieser Untersuchung absolut sauerstofffreien Wasserstoff nur auf die Weise erhalten können, dafs Er das bereits über glühendes Kupfer geleitete und getrocknete Gas noch über schmelzendes Natrium streichen liefs. Ohne diese Vorsicht wurde fortwährend Eisenoxyd regenerirt und Wasser gebildet.

Eisenoxyd. halb 270⁰-280⁰ nicht verändert, zwischen 280⁰ und 300⁰ unter starker Volumzunahme (welche besonders bei schnellem Erwärmen wahrnehmbar ist) hauptsächlich zu schwarzem Eisenoxydul, und oberhalb 300⁰, ungefähr bei dem Siedepunkt des Quecksilbers, zu metallischem Eisen reducirt. Letzteres nimmt erst bei noch höherer Temperatur eine dichte Beschaffenheit an. Sowohl das Eisenoxydul als das nicht stark erhitzte lockere metallische Eisen zeigen frisch bereitet die Feuererscheinung beim Ausgiefsen in die Luft, das Eisenoxydul jedoch intensiver; beide verlieren diese Entzündlichkeit nach längerem (12stündigem) Verweilen in einer Atmosphäre von Wasserstoff. Siewert vermuthet, dafs das Oxydul und das lockere metallische Eisen sich gegen Wasserstoff ähnlich wie Platin gegen Sauerstoff verhalten, woraus sich die Verbrennung des s. g. pyrophorischen Eisens in der Luft erkläre.

Kobalt. Kobaltoxyde. Versetzt man, nach C. D. Braun (1), ein Kobaltoxydulsalz mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, fügt dann eine concentrirte neutrale Lösung von salpetrigs. Kali und einige Tropfen Essigsäure zu, so nimmt die Flüssigkeit sogleich eine dunkelorange- bis blutrothe, in verdünnterem Zustand eine orangerosa (bei dünnen Schichten pfirsichblüthrothe) Farbe an, welche auf der Bildung von Nitrocyankobaltkalium zu beruhen scheint, und in der Wärme, sowie auf Zusatz von Ammoniak oder beim Ansäuern wieder verschwindet. Da Cyannickelkalium keine ähnliche Erscheinung zeigt, so empfiehlt Braun diese Reaction zur Nachweisung des Kobalts (und bei geeigneter Abänderung des Verfahrens auch zu der der Blausäure). Sehr verdünnte oder viel

(1) J. pr. Chem. XCI, 107; Chem. Centr. 1864, 689; Bull. soc. chim. [2] II, 140; ausführl. (1865) Zeitschr. anal. Chem. III, 461.

Nickel enthaltende Kobaltlösungen sind vorläufig durch Verdampfen stark zu concentriren. Bei Gegenwart von Nickel ist die Reaction übrigens weniger sicher und in der Empfindlichkeit steht sie, da sie nur 1 Sechszehntausendtel Kobalt noch anzeigt, der Löthrohrreaction bedeutend nach.

Kobaltoxyde.

Versetzt man eine Kobaltsalzlösung mit essigs. und unterchlorigs. Natron, so geht nach O. Popp (1) die reine Kobaltfarbe in ein intensives Rosenroth und auf weiteren Zusatz von unterchlorigs. Natron in helles Gelbbraun über. Schon in der Kälte wird diese Mischung rasch dunkel, fast schwarz, ohne dafs sich jedoch selbst beim Erhitzen etwas abscheidet. Vermischt man die Lösung mit kohlens. Natron und erhitzt zum Sieden, so wird alles Kobaltsuperoxyd mit tiefbrauner Farbe gefällt. Enthält die Kobaltlösung auch Nickel, so bleibt auch dieses selbst beim Erhitzen in Lösung, wenn nicht kohlens. Natron zugefügt wird.

Nach C. Winkler (2) löst sich feinpulveriges metallisches Kobalt (3) bei längerem Kochen mit dem gleichen Gewichte Kalihydrat und dem dreifachen Gewicht Wasser theilweise zu einer dunkelblauen Flüssigkeit auf, welche

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 363; Bull. soc. chim. [2] III, 421; N. Arch. ph. nat. XXI, 188. — (2) J. pr. Chem. XCI, 213, 351; Chem. Centr. 1864, 830; Bull. soc. chim. [2] II, 85, 278; N. Arch. ph. nat. XXI, 295; J. pharm. [3] XLV, 558; Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 266; Chem. News XI, 145. — (3) Feinpulveriges Kobalt ist zu diesem Zweck durch mäfsiges Rothglühen eines mit Holzkohle bedeckten innigen Gemenges von reinem Kobaltoxydul und 10 bis 12 pC. Stärkmehl, oder durch schwaches Glühen von oxals. Kobalt oder endlich durch Reduction von Kobaltoxydul mittelst Wasserstoff darzustellen. Wendet man zu starke Hitze an, so giebt der metallische Schwamm beim Zerreiben dichte, für die Bildung der blauen Verbindung weniger geeignete Blättchen. — Auch die Oxyde des Kobalts und fast alle Kobaltverbindungen geben beim Kochen mit caustischem Kali eine blaue Lösung (was schon früher bekannt war, vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 322), aber nach Winkler weniger leicht und weniger gesättigt.

Kobaltoxyde. das Kalisalz einer bis jetzt, wie Winkler glaubt (1), nur vermutheten „Kobaltsäure" enthält. Die sehr leicht zersetzbare Verbindung bildet sich und besteht nur bei grofsem Ueberschufs von Kali und wurde nicht in fester Form isolirt; ihre Lösung zeigt folgende Eigenschaften. Sie entfärbt sich nach einiger Zeit freiwillig (um so schneller, je verdünnter sie ist) unter Fällung von Kobaltoxydhydrat, beim Verdünnen mit vielem Wasser sogleich unter Abscheidung von Oxydulhydrat; im letzteren Fall hält die entfärbte Flüssigkeit activen Sauerstoff gelöst oder in Verbindung, sofern sie nach dem Neutralisiren mit Säuren Jodkaliumstärkekleister intensiv bläut. Durch Verdampfen kann die blaue Lösung concentrirt werden, bei dem Eintrocknen zersetzt sie sich. Durch Neutralisiren mit Säuren wird aus derselben unter Entwickelung von Sauerstoff Kobaltoxydulhydrat, beim Uebersättigen mit Kohlensäure kohlens. Salz gefällt, durch überschüssige Salzsäure wird sie unter Chlorentwickelung zu einer Lösung von Kobaltchlorür reducirt. Beim Einleiten eines Chlorstroms bedecken sich die Wandungen des Gefäfses bald mit braunschwarzem Kobaltoxydhydrat, indem gleichzeitig Sauerstoff und zwar zuletzt in reichlicher, heftiges Aufschäumen veranlassender Menge entbunden wird. Leitet man durch die Lösung den Strom eines oder mehrerer Bunsen'schen Elemente, so tritt am positiven Pol Sauerstoff auf, während der negative sich mit einer Schicht von metallischem Kobalt überzieht. — Bei der Zersetzung durch Säuren (nicht aber so lange freies Alkali vorhanden ist) zeigt die Flüssigkeit kräftige oxydirende Wirkungen; sie scheidet Jod aus Jodkalium ab, entfärbt Indigo, führt Ferrocyankalium in Ferridcyankalium und schweflige Säure in Schwefelsäure über. — Die Zusammensetzung der in diesem

(1) Bezüglich des durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Kobaltoxydul erhaltenen kobalts. Kali's vgl. Jahresber. f. 1855, 407; f. 1856, 398.

Kalisalz enthaltenen „Kobaltsäure“ entspricht nach Winkler's letzten Versuchen der Formel CoO_3 (die ersten Bestimmungen hatten die Formel CoO_5 ergeben). Bezüglich ihrer Bildung fand Winkler, dafs dieselbe weder leichter noch reichlicher erfolgt, wenn Baryumsuperoxyd zugesetzt oder Sauerstoff eingeleitet wird, und dafs sie auch in einer sauerstofffreien Atmosphäre in derselben Weise wie bei Luftzutritt, und zwar ohne Entwickelung von Wasserstoff, stattfindet. Sie scheint demnach weder auf einer Absorption von Sauerstoff aus der Luft, noch auf einer Wasserzersetzung zu beruhen. Da Winkler sich ferner durch besondere Versuche mit völlig reinem Kalihydrat (1) davon überzeugt hat, dafs auch ein etwaiger Gehalt des Kalihydrates an Kaliumsuperoxyd oder salpetrigs. Kali nicht die einzige Ursache der Oxydation sein kann (obschon salpetrigs. Kali dieselbe begünstigt), so ist die Bildungsweise dieser Verbindung für jetzt unaufgeklärt. Auffallend erscheint Winkler's Beobachtung, dafs das bei der ersten Abkochung mit Kalihydrat zurückbleibende pulverige Kobalt bei erneuter Behandlung nur eine wenig gefärbte Flüssigkeit liefert, und dafs überhaupt die Darstellung nur mit frisch reducirtem Kobalt gut gelingt. — Nach W. Schultze (2), welcher diese blaue Lösung gelegentlich Seiner S. 270 angeführten Untersuchung ebenfalls erhielt (und zwar sowohl durch Erwärmen der schwefligs. Kobaltoxyddoppelsalze mit Kalilauge, als durch anhaltendes Kochen von frisch gefälltem Kobaltoxydhydrat mit derselben) und Dessen Angaben bezüglich ihres Verhaltens mit denen von Winkler übereinstimmen, ist sie nichts Anderes als eine alkalische Lösung von Kobaltoxydhydrat. Sie wird schneller aus Kobaltoxydsalzen als aus reinem Kobaltoxyd gebildet und entsteht unter allen Umständen um so leichter, je

Kobaltoxyde.

(1) Winkler macht hierbei auf einige oxydirende Eigenschaften des Kalihydrates aufmerksam, bezüglich welcher wir auf Seine Abhandlung verweisen. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 483.

Kobaltoxyde. concentrirter die alkalische Lauge ist. Bei vorsichtigem Erhitzen von Kobaltoxyd mit (etwas wasserhaltigem) Kalihydrat im Silbertiegel bildete sich die blaue Verbindung nicht.

W. Schultze (1) hat die von Geuther (2) erwähnten Doppelsalze von schwefligs. Kali oder Natron mit schwefligs. Kobaltoxyd untersucht. Man erhält dieselben durch längeres Erhitzen von feuchtem Kobaltoxydhydrat mit einer mehrmals erneuerten, concentrirten, neutralen oder schwach alkalischen Lösung von schwefligs. Kali oder Natron, wo sich die Salze als amorphe, beim Trocknen sich zersetzende, in schwefliger Säure oder Salzsäure nur wenig lösliche Pulver abscheiden. Das Kalisalz führte annähernd zur Formel $KO, SO_2 + Co_2O_3, 3SO_2$, das Natronsalz zur Formel $NaO, SO_2 + Co_2O_3, 2SO_2$ (3). — *Schwefligs. Kobaltoxydulkali*, $KO, SO_2 + CoO, SO_2$, oder *schwefligs. Kobaltoxydulnatron*, $NaO, SO_2 + 3CoO, 2SO_2$, bilden sich als blaſsrothe, krystallinische oder amorphe Niederschläge beim Erhitzen von schwefligs. Kobaltoxydul oder Kobaltchlorür mit neutralem schwefligs. Alkali, oder beim Kochen von Kobaltoxydhydrat mit einer hinreichend sauren Lösung des schwefligs. Alkali's. Beide Salze oxydiren sich an der Luft.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen. C. D. Braun (4) hat zur Prüfung Seiner Betrachtungsweise (5) der Xanthokobaltverbindungen, wonach dieselben nicht Stickoxyd, wie Gibbs und Genth annahmen (6), sondern salpetrige Säure enthalten, das

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 428; Zeitschr. Chem. Pharm. 1865, 89. — (2) Jahresber. f. 1863, 269. — (3) Feuchtes Nickeloxydhydrat verwandelt sich mit schwefligs. Natron nach der Gleichung $Ni_2O_3, 3HO + NaO, SO_2 = 2(NiO, HO) + NaO, SO_3 + HO$ in Nickeloxydulhydrat; Bleisesquioxyd wird anfangs citronengelb und dann weiſs, unter Bildung von schwefels. und schwefligs. Bleioxyd. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 33; J. pr. Chem. XCIV, 169; Chem. Centr. 1865, 407. — (5) Jahresber. f. 1862, 210. — (6) Jahresber. f. 1857, 240. Gibbs und Genth hatten Ihre Formel keineswegs als die

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

salpeters. und oxals. Salz, sowie das Ferrocyanxanthokobalt einer Reihe von analytischen Bestimmungen (insbesondere des oxydirenden Sauerstoffs durch Einwirkung von Eisenoxydulsalz bei Gegenwart von Salzsäure) unterworfen, deren Ergebnisse in der That die von Ihm aufgestellte allgemeine Formel bestätigen. Die wesentlichen Resultate dieser Untersuchung sind die folgenden. *Salpeters. Xanthokobalt* (salpetrig-salpeters. Roseokobaltoxyd nach Braun) ist wasserfrei und bei 100° noch vollkommen beständig; es hat die Formel $5\,NH_3 \,.\, Co_2O_3, NO_3 \,.\, 2\,NO_5$. In wässeriger Lösung mit Cyankalium erhitzt zersetzt es sich schnell unter Entfärbung, indem salpetrigs. und salpeters. Kali, Kobaltidcyankalium und Ammoniak als vorwiegende Producte entstehen. *Oxals. Xanthokobalt* (salpetrig-oxals. Roseokobaltoxyd) ist $5\,NH_3 \,.\, Co_2O_3, NO_3 \,.\, C_4O_6$. Es zerfällt beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung nach der Gleichung $5\,NH_3 \,.\, Co_2O_3, NO_3 \,.\, C_4O_6 = 2\,CoO + 2\,C_2O_4 + NO_2 + 5\,NH_3$; gegen Cyankalium zeigt es ein ähnliches Verhalten wie das salpeters. Salz. *Ferrocyanxanthokobalt* (salpetrigs. Roseokobaltferrocyanid) konnte Braun nicht durch directe Einwirkung von Untersalpetersäuredämpfen auf in ammoniakhaltigem Wasser suspendirtes Ferrocyankobalt oder Ferridcyanroseokobalt erhalten (im ersteren Falle bildete sich ein dunkelbrauner Niederschlag von den Eigenschaften des Ferridcyankobalt-Ammoniaks). Die durch Vermischen einer Lösung von Ferrocyankalium mit einer solchen von Xanthokobalt erhaltene krystallisirte, von Gibbs und Genth (1) als Ferrocyanxanthokobalt beschriebene Verbindung ergab Braun nur bezüglich des Metallgehaltes (nicht bezüglich des wirksamen Sauerstoffs) constante Resultate, welche zu der Formel $5\,NH_3 \,.\, Co_2OCy_2, NO_3 \,.\, FeCy_2 + 6\,HO$ führen.

einzig zulässige gegeben, sondern die von Braun jetzt als die richtigere erkannte als gleich wahrscheinlich erwähnt. — Vgl. ferner Jahresber. f. 1862, 211; f. 1863, 268. — (1) Jahresber. f. 1857, 242.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Für die Constitution dieses Körpers giebt Braun vermuthungsweise den Ausdruck $4(Co_2[NH_3]_5), 3Fe_2Cy_6 + 2(5NH_3 . Co_2O_3, 3NO_3) + 36HO$, wonach derselbe als eine Verbindung von neutralem salpetrigs. Roseokobaltoxyd mit einem dem Berlinerblau entsprechenden Ferrocyanroseokobalt betrachtet wird. Den ersten dieser beiden bis jetzt für sich nicht bekannten Bestandtheile vermuthete Braun in der durch Erhitzen von wasserfreiem Roseokobaltchlorid mit salpetrigs. Kali entstehenden Verbindung (1), welche sich jedoch chlorhaltig erwies und noch nicht mit sicherem Resultat untersucht ist; den zweiten glaubt Derselbe durch Fällung von wasserfreiem Roseokobaltchlorid mit Ferrocyankalium als dunkelbraunen Niederschlag (2) erhalten zu haben, was gleichfalls durch weitere Versuche festzustellen ist. — Die von Gibbs und Genth für die Einwirkung von Untersalpetersäuredämpfen auf ammoniakalische Lösungen von Kobaltsalzen gegebenen Gleichungen hält Braun für unrichtig, weil sie die gleichzeitige Bildung der salpetrigs. Salze von Ammoniak und einigen noch nicht näher untersuchten Aminbasen, welche Derselbe beobachtet hat, nicht berücksichtigen; bezüglich der von Ihm vermuthungsweise aufgestellten Gleichung verweisen wir auf die Abhandlung. Braun faſst schlieſslich in Folgendem die Gründe zusammen, welche für die Annahme sprechen, daſs die Xanthokobaltsalze salpetrige Säure enthalten. 1) Es entstehen diese Salze bei der Einwirkung von salpetriger Salpetersäure auf die neutralen oder basischen Roseokobaltsalze durch Aufnahme von salpetriger Säure. 2) Durch Säuren zerfallen sie in der Wärme, indem Roseokobaltsalz gebildet und die salpetrige ebenso wie die andere Säure ausgeschieden wird. 3) Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure u. a. machen die salpetrige Säure schon in der Kälte allmälig frei. — Daſs die sal-

(1) Jahresber. f. 1862, 211. — (2) Ebendaselbst 208.

petrige Säure bei Doppelzersetzungen der Xanthokobaltsalze mit anderen Salzen nicht substituirt wird, erklärt Braun durch die Annahme einer sehr innigen Verbindung derselben mit der Base; aus diesem Grunde geben auch die Xanthokobaltsalze die Reaction auf salpetrige Säure nach Zusatz von Cyankobalt-Cyankalium und Essigsäure nicht in der Kälte, aber sogleich in der Wärme. Die Xanthokobaltsalze sind folglich Purpureosalze, in welchen das saure Wasserstoffatom durch das Radical $N\Theta$ substituirt ist, wie folgende typische Formeln (in welchen R = einatomiges Säureradical und A = NH_3) ausdrücken :

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Neutrale Roseokobaltsalze	Basische Roseokobaltsalze	Salpetrigs. Roseokobaltsalze
$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5\\ R_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5\\ R_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co_2}A_5\\ R_2N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_3$
Roseokobaltsalze	Purpureokobaltsalze	Xanthokobaltsalze.

Uebrigens hält es Braun auch für zulässig, die Xanthokobaltsalze als Doppelverbindungen von Roseokobaltsalzen mit salpetrigs. Roseokobalt zu betrachten; oxals. Xanthokobalt erhielte dann z. B. die Formel :

$$\left.\begin{matrix}Co_2[NH_3]_5\\ 3\,C_2\Theta_2\\ Co_2[NH_3]_5\end{matrix}\right\}\Theta_6 \quad + \quad \left.\begin{matrix}Co_2[NH_3]_5\\ 3\,N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

Braun hat ferner Seine bei wiederholten Darstellungen von Luteokobaltchlorid gesammelten Erfahrungen veröffentlicht (1). Als wesentliche Bedingungen für die Bildung desselben ergaben sich Ihm : mehrwöchentliche Einwirkung der Luft auf eine Lösung, die wenig Chlorkobalt, viel Salmiak und einen großen Ueberschuß der stärksten Ammoniakflüssigkeit enthält. Am sichersten und in größerer Menge erhält man es daher, indem man in starke Ammoniakflüssigkeit so lange fein gepulvertes Chlorkobalt einträgt, als sich dasselbe zu einer klaren Flüssigkeit löst, die Lösung unter guter Abkühlung völlig mit Ammoniak sättigt und drei Wochen lang der Luft

(1) Zeitschr. anal. Chem. III, 470.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

aussetzt (30 Grm. Chlorkobalt, 180-200 Grm. Salmiak, und so viel Ammoniakflüssigkeit oder Wasser, daſs das Volum der Lösung nach vollständigem Sättigen mit Ammoniak etwa 2 Liter beträgt, geben ein passendes Verhältniſs), wonach das Luteokobaltchlorid durch concentrirte Salzsäure gefällt und aus heiſsem Wasser umkrystallisirt werden kann. — Auch die von Gibbs und Genth angegebene Darstellungsweise mittelst schwefels. Roseokobaltoxydes (1) lieferte Braun, in folgender Weise modificirt, gute Resultate. Man erhitzt das Salz in einer flachen Porcellanschale unter Umrühren so lange auf etwa 300°, bis die Entwickelung von Dämpfen fast vollständig aufgehört hat und die Masse lilafarben erscheint, löst den wiedererkalteten Rückstand in mit wenig Salzsäure angesäuertem Wasser und fällt die Lösung durch concentrirte Salzsäure (in der Flüssigkeit bleiben kleine Mengen von Luteokobaltchlorid, Roseokobaltchlorid, schwefels. Roseokobaltoxyd und Chlorkobalt gelöst; Praseokobalt konnte Braun darin nicht auffinden). Der aus Luteokobaltchlorid und -sulfat bestehende Niederschlag wird mit Weingeist ausgewaschen, in heiſsem Wasser gelöst, unter Zusatz von Chlorbaryum und etwas Salzsäure gekocht und aus dem Filtrat durch Alkohol das Luteokobaltchlorid gefällt. Durch nochmaliges Lösen in kochendem Wasser unter Zusatz einer Spur von Chlorbaryum (sofern ein spurweiser Schwefelsäuregehalt dies nothwendig macht) und Fällen der nach mehrstündigem Stehen filtrirten Flüssigkeit mit Alkohol erhält man das Salz rein. — Um aus ammoniakalischen an Roseokobaltchlorid reichen Lösungen einen etwaigen Gehalt an Luteokobaltchlorid zu gewinnen, empfiehlt Braun, die mit concentrirter Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzte Lösung zum Sieden zu erhitzen, noch heiſs von dem abgeschiedenen Roseokobaltchlorid

(1) Jahresber. f. 1857, 237, woselbst sich auch die auf Praseokobalt bezügliche Angabe findet.

abzufiltriren, den Niederschlag mit heifsem, salzsäurehaltigem Wasser auszuwaschen und, nachdem das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat im Wasserbad auf ein kleines Volum verdampft worden (wobei sich noch Roseokobaltchlorid ausscheidet), die filtrirte Flüssigkeit durch starken Weingeist zu fällen. Man erhält das Luteokobaltchlorid als voluminösen gelben Niederschlag, der aus möglichst wenigem salzsäurehaltigem Wasser umzukrystallisiren ist.

Nickel. Nickelsuperoxyd.

Die Lösung eines Nickeloxydulsalzes verändert sich, nach O. Popp (1), auf Zusatz von essigs. und unterchlorigs. Natron weder in der Kälte noch in gelinder Wärme, selbst nicht nach vier Stunden. Erhitzt man aber die Mischung zum Sieden, so scheidet sich tiefblaues, fast schwarz erscheinendes und die Glaswand spiegelnd überziehendes Nickelsuperoxyd ab. Die Reaction ist so empfindlich, dafs sie an Schärfe die analoge Manganreaction übertrifft; es wird jede Spur Nickel auf diese Weise erkannt und gefällt. Der Niederschlag löst sich in concentrirter Salpetersäure unter Bildung von Oxydulsalz, in Salzsäure unter Chlorentwickelung zu Nickelchlorür.

Kupfer.

F. A. Abel (2) hat im Anschlufs an eine frühere Mittheilung (3) den Einflufs zu ermitteln versucht, welchen ein Gehalt von nicht metallischen Körpern, namentlich von Sauerstoff, auf die Eigenschaften des Kupfers ausübt. Aus zahlreichen, nach dem in dem analytischen Theil dieses Berichtes angegebenen Verfahren ausgeführten Bestimmungen des Sauerstoffs in verschiedenen Sorten von Kupfer (Kapunda- und Haford-Kupfer) ergab sich im Allgemeinen ein geringerer Kupferoxydul- oder Sauerstoffgehalt, als er von Dick (4) durch Erhitzen des Metalls im Wasserstoffstrom gefunden wurde. Solche Kupfer-

(1) In der S. 267 angef. Abhandl. — (2) Chem. Soc. J. [2] II, 164; im Ausz. Chem. News IX, 124; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 278. — (3) Jahresber. f. 1861, 863. — (4) Jahresber. f. 1856, 778.

Kupfer. barren, welche auf ihrer Oberfläche Vertiefungen hatten, waren reicher an Kupferoxydul (1,704 bis 2,631 pC.) als die mit ebener Fläche (0,856 bis 1,409 pC.), und zwar zeigte sich bei letzteren eine stufenweise Abnahme des Kupferoxyduls nach dem Innern des Barrens. Im Kohlentiegel geschmolzenes und bei Luftabschlufs erstarrtes Kupfer enthielt keine Spur Kupferoxydul, wenn das Schmelzen längere Zeit dauerte, andernfalls fand sich im Innern eine geringe Menge (0,13 bis 0,19 pC.). Erkaltet das im Kohlentiegel geschmolzene Kupfer an der Luft, so tritt kurz vor der vollkommenen Erstarrung Spratzen ein und das Metall enthält dann Sauerstoff. Verschiedene Kupfersorten der Haford-Hütte ergaben bezüglich des Gehalts an Kupferoxydul die nachstehenden Resultate :

	Kupferoxydul in 100 Th.
Ueberpoltes Kupfer	0,228 bis 0,857
Zähes Gaarkupfer	0,228 „ 0,321
Halbgepoltes Kupfer	1,616 „ 1,873
Uebergaares Kupfer, innerer Theil	3,750 „ 3,782
Uebergaares Kupfer, äufserer Theil	4,531 „ 4,608.

Ein Gehalt an Kohlenstoff liefs sich in mit Kohle umgeschmolzenem reinem Alten- und Kapunda-Kupfer nicht mit Bestimmtheit nachweisen, dagegen fand sich im Alten-Kupfer sowie in einer Probe aus Nordamerika eine Spur (höchstens 0,003 pC.) Selen; Kupfer von Copiapo, Manilla, Ungarn und Italien war frei davon. Der durch 4stündiges Glühen im Wasserstoffstrom ermittelte Schwefelgehalt betrug bei verschiedenen Kupfersorten annähernd 0,005 pC.; Phosphor und Stickstoff wurden vergeblich gesucht.

Fein zertheiltes Kupfer erhält man nach O. Löw (1) am einfachsten durch Eintauchen von Zinkblech in eine Mischung von concentrirter Salzsäure mit dem gleichen

(1) N. Jahrb. Pharm. XXI, 340; Chem. Centr. 1864, 622.

Volum gesättigter Kupfervitriollösung. Durch Schütteln verwandelt sich der gebildete Kupferschwamm in ein feines Pulver. Nach demselben Chemiker (1) soll sich bei mehrmonatlichem Stehen einer öfters zu schüttelnden Mischung von 5 Th. Kupfer, 2 Th. Schwefelkohlenstoff und 40 bis 60 Th. Wasser im Sonnenlicht neben Schwefelkupfer eine zuckerartige organische Verbindung erzeugen.

Reischauer (2) untersuchte den beim Auflösen von unreinem Kupfer in Salpetersäure bleibenden (kupferoxydhaltigen) Rückstand und berechnet aus dessen Analyse für 100 Th. des Kupfers den nachstehenden Gehalt an fremden Metallen :

Pb	Sn	Sb	Fe	Ni
0,21	0,04	1,04	0,02	0,04.

Kupferverbindungen

Die Angabe Lenssen's (3), dafs Kupferoxyd in ammoniakalischer Lösung durch Zinnchlorür nicht reducirt wird, fanden F. Kefsler und J. Löwenthal (4) nicht bestätigt. Bei Luftabschlufs tritt die Reduction ein, um so langsamer, je geringer der Ueberschufs an Zinnchlorür ist, auch durch Ammoniaksalze wird sie verzögert. Die reducirte farblose Flüssigkeit ist (bei Gegenwart von Weinsäure) zuerst vollkommen klar, später trübt sie sich weifslich; bei grofsem Ueberschufs von Zinnchlorür findet diese Trübung schneller statt.

Krystallinisches Kupferchlorür erhält man nach Wöhler (5) am zweckmäfsigsten durch Einleiten von schwefliger Säure in die gesättigte Lösung von Kupfervitriol

(1) N. Jahrb. Pharm. XXII, 40. — (2) Dingl. pol. J. CLXXIII, 195; J. pr. Chem. XCII, 508. — (3) J. pr. Chem. LXXXII, 308. — (4) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 602. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 373; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 412; Dingl. pol. J. CLXXIII, 151; J. pharm. [3] XLVI, 153; Bull. soc. chim. [2] III, 184.

Kupferverbindungen.

und Kochsalz zu gleichen Aequivalenten. Das sich ausscheidende, aus kleinen Tetraëdern bestehende Krystallpulver wird durch Decantiren mit schwefliger Säure gewaschen. Beim Waschen mit reinem Wasser wird es zuerst gelb, dann hellbraun oder violett und in siedendem Wasser lebhaft ziegelroth. Für Licht ist das krystallinische Chlorür so empfindlich, daſs die in wässeriger schwefliger Säure befindlichen Krystalle schon nach 5 Minuten im directen Sonnenlicht vollkommen kupferfarben und metallglänzend werden. Bei starker Vergröſserung erscheinen die kupferfarbenen Blättchen mit bläulicher Farbe durchscheinend; an der Luft oxydiren sie sich eben so rasch wie im farblosen Zustande zu grünem Oxychlorid. In Salzsäure sind sie leicht löslich und Kali fällt daraus gelbes Oxydulhydrat. Der kupferfarbene Körper ist wahrscheinlich ein Oxychlorür, das sich neben Salzsäure bildet.

Metallisches Kupfer bedeckt sich, nach Renault (1), beim Eintauchen in Kupferchlorid, Eisenchlorid, verdünntes Königswasser oder in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von chroms. oder chlors. Kali mit einer weiſsgrauen Schichte von Kupferchlorür, welches sich nicht merklich in verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure, aber in unterschwefligs. Natron, Cyankalium, Jod, Jodkalium, Salzsäure, schwefels. Ammoniak u. s. w. löst. Am Licht färbt sich dieses Kupferchlorür nach und nach schwarz mit kupferrothem Reflex, welche Eigenschaft für photographische Zwecke verwerthet werden kann (2). Das am Licht veränderte Kupferchlorür zeigt gegen die oben erwähnten Lösungsmittel dasselbe Verhalten wie das unveränderte. Rasch bei Licht- und Luftabschluſs getrocknet bleibt das gefällte krystallinische Kupferchlorür weiſs und färbt sich auch im Sonnenlicht kaum gelb; im befeuch-

(1) Compt. rend. LIX, 319; J. pr. Chem. XCIII, 472. — (2) Vgl. auch Carlemann, Jahresber. f. 1854, 196 und A. Vogel, Jahresber. f. 1859, 228.

teten Zustande wird es aber, auch nach vorherigem Schmelzen und Pulvern, in der Sonne zuerst gelb, dann grau, schwarz und violett. — Gegen eine Lösung von Brom in Bromkalium, oder gegen Kupferbromid und Eisenbromid verhält sich eine Kupferplatte, nach einer weiteren Angabe Renault's (1), wie gegen Chlor. Die Schichte des gebildeten Kupferbromürs färbt sich im Sonnenlicht, weit langsamer im zerstreuten Licht, ähnlich wie das Chlorür deutlich blau und löst sich dann viel schwieriger als das unveränderte in unterschwefligs. Natron oder Chlornatrium. Eine der Wirkung von dampfförmigem oder gelöstem Jod ausgesetzte Kupferplatte bedeckt sich mit weifsem, krystallinischem Kupferjodür, welches am Lichte weit weniger leicht veränderlich ist als das Chlorür oder Bromür. Das unveränderte wie das veränderte Kupferjodür ist unlöslich in Chlornatrium, Salpeter, schwefligs. Natron, Bromkalium und Salmiak, aber löslich in Ammoniak, unterschwefligs. Natron, Cyankalium, sowie in verdünnter Salz-, Schwefel- und Salpetersäure. Eine jodirte und dem Licht hinreichend lange ausgesetzte Kupferplatte färbt sich beim Eintauchen in eine sehr verdünnte Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd (2) an den insolirten Stellen ziegelroth, an den nicht veränderten aber grünlich. Eine mit Kupferfluorid behandelte Kupferplatte wird im Licht, ähnlich wie die chlorirte, jedoch weit langsamer, schwarz und dann blauviolett und der Ueberzug ist nun in unterschwefligs. Natron oder Chlornatrium schwerer löslich als der ursprüngliche weifsgraue. — Auch W. Grüne (3) hat über die übrigens schon von Proust(4)

(1) Compt. rend. LIX, 558; J. pharm. [3] XLVI, 349; Bull. soc. chim. [2] III, 157; Chem. News X, 221. — (2) Bei Zusatz von schwefels. Ammoniak löst sich das salpeters. Quecksilberoxyd in Wasser ohne Bildung eines Niederschlags. — (3) Dingl. pol. J. CLXXIII, 151; J. pharm. [3] XLVI, 389. — (4) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 408.

beobachtete Veränderung des feuchten Kupferchlorürs im Sonnenlicht Mittheilung gemacht.

Quecksilber. Einer Mittheilung von B. Silliman j. (1) über die Ausbringung des Quecksilbers in New-Almaden bei San José (Californien) entnehmen wir nur die Angabe, dafs der dort im Talkschiefer neben Quarz und Kalkspath vorkommende feinkörnige, pulverige oder auch unvollkommen krystallinische Zinnober ähnlich wie in Illyrien in mit Condensationsräumen in Verbindung stehenden Oefen verbrannt wird. Die mittlere monatliche Ausbeute an Quecksilber beträgt 2500 Flaschen, jede zu 76½ Pfund.

Natriumamalgam. F. Mühlhäuser (2) erhitzt zur Darstellung von Natriumamalgam das Natrium unter Steinöl auf 90° und läfst dann das Quecksilber in einem feinen Strahl zufliefsen. Unter leichtem Zischen schwillt das Natrium auf und bildet zuletzt eine feste Masse, die man unter dem Steinöl erkalten läfst.

Quecksilberverbindungen. E. Erlenmeyer (3) hat einen Versuch beschrieben, welcher beweist, dafs Quecksilberchlorür beim Verdampfen (es wurde bis zur Siedetemperatur des Quecksilbers erhitzt) wenigstens theilweise in Quecksilber und Quecksilberchlorid zerfällt (4). Erlenmeyer sieht jedoch in dem Ergebnifs dieses Versuchs, der eigentlich zur Beantwortung der Frage, ob das Molecul des Quecksilberchlorürs = Hg_2Cl_2 oder = HgCl anzunehmen sei, unter-

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 190. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 720. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 124; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 506; Chem. Centr. 1865, 80. — (4) Odling hat, wie Williamson in der S. 14 citirten Abhandlung anführt, das theilweise Zerfallen des Quecksilberchlorürdampfes gleichfalls beobachtet. Ein in den Dampf eingeführtes Goldblättchen wurde amalgamirt und im Sublimat fand sich Chlorid. Odling betrachtet den Dampf des Quecksilberchlorürs als ein Gemenge gleicher Volume Quecksilber- und Quecksilberchloriddampf — Bezüglich der für das Quecksilberchlorür längst bekannten Thatsache der spurweisen Zersetzung bei dem Verdampfen vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 518.

Quecksilberverbindungen.

nommen war, kein für die eine oder die andere Ansicht entscheidendes Argument, sofern die Zersetzung ebensowohl nach der Gleichung $Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$, als nach der anderen $HgCl + HgCl = HgCl_2 + Hg$ stattfinden könne.

J. Fonberg (1) findet, im Widerspruch mit der Angabe von H. Rose (2), dafs sowohl die Alkalien wie die alkalischen Erden durch Quecksilberoxyd und -oxydul abgeschieden werden, wenn die gesättigten und in grofsem Ueberschufs anzuwendenden Lösungen der Haloïdsalze mit dem Oxyd geschüttelt oder kurze Zeit gekocht werden. In überschüssiger Salmiaklösung verschwindet das Quecksilberoxyd vollständig unter Bildung von Alembrothsalz; Chlorbaryum, Chlorstrontium oder Chlorcalcium werden beim Kochen mit dem Oxyd vollständiger und leichter zersetzt, wenn die frei gewordene Base durch Einleiten von Kohlensäure aus der Flüssigkeit entfernt wird; mit Chlormagnesium erfolgt die vollständigere Zersetzung auch ohne Anwendung von Kohlensäure. Auch Sauerstoffsalze werden, wiewohl weit schwieriger (salpeters. Salze nur sehr unbedeutend), durch Quecksilberoxyd zersetzt. — Melsens (3) erinnert daran, dafs Er (4) 1849 nicht blofs dieses Verhalten des Quecksilberoxyds, sondern auch die Thatsache beobachtet habe, dafs eine neutrale oder schwach saure Lösung von Jodkalium beim Schütteln mit Luft und metallischem Quecksilber eine alkalische Reaction annehme.

Nach C. Barfoed (5) ist der schwarze, in Quecksilberoxydulsalzen durch Schwefelwasserstoff oder farbloses Schwefelammonium entstehende Niederschlag keine wirk-

(1) Ann. ch. phys. [4] I, 300; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 901; Chem. News IX, 229. — (2) Jahresber. f. 1859, 223. — (3) Ann. ch. phys. [4] II, 287. — (4) Ebendaselbst [3] XXVI, 220. — (5) J. pr. Chem. XCIII, 230; Bull. soc. chim. [2] III, 188.

Quecksilberverbindungen.

liche Verbindung, sondern, wie schon Guibourt (1) annahm, ein Gemenge von Quecksilber und Quecksilbersulfid. Salpetersäure entzieht demselben das metallische Quecksilber unter Bildung von Oxydulsalz oder Oxydsalz und in letzterem Fall bleibt die weiſse Doppelverbindung HgO, NO_5 + 2HgS ungelöst. In Salpetersäure ist diese Doppelverbindung fast unlöslich; Salzsäure erzeugt damit anfangs die gelbe Verbindung HgCl + 2HgS, welche sich dann in der Wärme unter Bildung von Schwefelsäure und Ausscheidung von Schwefel löst; durch Schwefelsäure von mittlerer Concentration wird sie in das weiſse Salz, HgO, SO_3 + 2HgS, verwandelt. Das unter gewöhnlichen Umständen in Salpetersäure unlösliche Quecksilbersulfid wird bei lange fortgesetzter Behandlung damit in der Wärme ebenfalls in die weiſse Verbindung von salpeters. Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber umgewandelt, indem sich Schwefelsäure erzeugt und eine Spur Quecksilber in Lösung geht. In Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium ist das Quecksilbersulfid unlöslich und seine Lösung in Schwefelnatrium wird daher durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium gefällt. Es ergiebt sich aus Vorstehendem, daſs die Trennung des Schwefelquecksilbers von anderen in dieselbe Gruppe gehörenden Schwefelmetallen mittelst Salpetersäure nur dann genau ist, wenn das Quecksilber als Sulfid vorhanden war.

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

In der Absicht, die Kenntniſs der Metallammoniumverbindungen durch neue Thatsachen zu fördern, hat W. Weyl (2) die Producte der Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxyd unter anderen als den von früheren Beobachtern(3) eingehaltenen Bedingungen untersucht. Es gelang Ihm zu-

(1) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 484. — (2) Pogg. Ann. CXXI, 601; Chem. Centr. 1864, 601; Ann. ch. phys. [4] III, 488; Bull. soc. chim. [2] III, 185; J. pharm. [4] I, 216; Chem. News X, 85. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 5. Aufl., III, 584 und Berzelius' Jahresber. XXVII, 114; ferner Jahresber. f. 1852, 420.

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

nächst durch Ueberleiten von trockenem Ammoniak über Quecksilberoxyd bei erniedrigter Temperatur und erhöhtem Druck die Verbindung $4HgO, NH_3$ zu erhalten, welche sich von der mit wässerigem Ammoniak dargestellten ($4HgO, NH_3 + 2HO$) durch den fehlenden Wassergehalt und von derselben im Vacuum getrockneten Verbindung (ebenfalls $4HgO, NH_3$) durch ihre Eigenschaften unterscheidet. Bei Lichtabschlufs bereitet hat sie die gelbe Farbe des Oxydes und ist in Salzsäure völlig löslich; dem Lichte ausgesetzt färbt sie sich heller und hinterläfst hiernach bei der Behandlung mit Salzsäure Quecksilberchlorür; bei längerer Lichtwirkung scheidet sich metallisches Quecksilber aus. An der Luft verliert sie Ammoniak, indem sie Kohlensäure absorbirt; über Schwefelsäure bräunt sie sich, gleichfalls unter Austritt von Ammoniak. Vorsichtig im Luftbade erhitzt zersetzt sie sich in Mengen von 1-2 Grm. geräuschlos; auf dem Platinblech über der Lampe explodiren dagegen die kleinsten Mengen mit Heftigkeit. Durch Wasser wird die Verbindung sogleich in ein weifses, nicht näher beschriebenes Pulver verwandelt. In einem Strom von trockenem Ammoniak erhitzt färbt sie sich bei 80° unter Austritt von 2 Aeq. Wasser hellbraun, bei 100° geht sie unter Austritt eines weiteren Aequivalents in dunkelbraunes, äufserst leicht und heftig explodirendes *Tetramercurammoniumoxyd*, NHg_4O, über. Letzteres wird durch feuchte Luft unter Freiwerden von Ammoniak zerlegt, in Berührung mit Wasser verwandelt es sich zuerst in die Verbindung $4HgO, NH_3$, die sich dann weiter zersetzt; von verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure wird es nicht, leicht aber von Salzsäure gelöst. Das wasserfreie Tetramercurammoniumoxyd nimmt keine Kohlensäure auf, aus der wasserhaltenden Verbindung entsteht dagegen durch langsames Zuleiten des Gases das kohlens. Salz. Das entsprechende Chlorid, NHg_4Cl, konnte nur durch Behandlung des wasserfreien Oxydes mit einer kalten alkoholischen Lösung von Salzsäure erhalten werden

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

(bei dem Ueberleiten von Salzsäuregas über das Oxyd bildete sich Quecksilberchlorid und Chlorammonium); es zeigt die Farbe und das Aussehen des Oxydes, mit dem es auch in der Löslichkeit übereinstimmt. Beim Erhitzen mit Kalilauge oder Chlorkaliumlösung wird es unter Entwickelung von Ammoniak zerlegt. Es ist weniger explosiv als das Oxyd; einige Decigramme lassen sich in einer weiten Glasröhre ohne Zertrümmerung derselben erhitzen, und hinterlassen ein gelbes schweres, von kochender Salpetersäure, Schwefelsäure und Kalilauge nicht angreifbares, in Salzsäure aber leicht lösliches Zersetzungsproduct. — Auch die entsprechende Jodverbindung und das salpeters. Salz können durch Anwendung alkoholischer Lösungen von Jodwasserstoff und Salpetersäure erhalten werden. — Da Weyl annimmt, dafs das vierte Wasserstoffatom im Ammonium eine andere Function habe als die drei übrigen, so legt Er auch dem Tetramercurammoniumoxyd die rationelle Formel NHg_3, HgO bei. Die genauere Beschreibung dieser Verbindungen und die analytischen Belege hat Derselbe einer späteren Mittheilung vorbehalten.

Erhitzt man, nach V. Schwarzenbach (1), ein Gemenge von 8 Th. (1 Aeq.) weifsem Quecksilberpräcipitat und 1 Th. (2 Aeq.) Schwefel auf 150°, so tritt zuerst eine gelbe Färbung und dann Entwickelung von purpurrothen Dämpfen ein, die sich im Kolben zu einem goldgelben und einem rothen Sublimat (den von Soubeiran (2) als Chlorschwefelammoniak beschriebenen Körpern) verdichten. Der statt mit Ammoniak mittelst Anilin bereitete weifse Präcipitat färbt sich beim Erhitzen mit Schwefel bei 115° zuerst grün, dann blau, unter Bildung nicht näher untersuchter Körper.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 178; Chem. Centr. 1864, 1005. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., I, 893.

Silber.

C. Brunner (1) empfiehlt zur Reduction des Chlorsilbers nachstehende Modification des von H. Vogel (2) beschriebenen Verfahrens. Das gut ausgewaschene, noch feuchte Chlorsilber wird in Ammoniak gelöst und dann tropfenweise oder in einem schwachen Strahl einer klaren siedenden Lösung von 1 Th. Stärkezucker und 3 Th. krystallisirtem kohlens. Natron in 40 Th. Wasser mit der Vorsicht zugefügt, dafs das Sieden nicht unterbrochen wird. Ein günstiges Verhältnifs ist auf 3 Th. metallisches Silber 5 Th. Stärkezucker, 15 Th. kohlens. Natron und 200 Th. Wasser. Nach dem Eintragen der Silberlösung läfst man noch einige Minuten kochen und wascht dann das Silber anfangs mit einer verdünnten Salzlösung, dann mit Wasser aus. Dasselbe ist ein hellgraues Pulver mit einem Stich ins Gelbliche. Es wird bei etwa 300° silberweifs und löst sich völlig in Salpetersäure. Vermischt man die ammoniakalische Silberlösung von Anfang an mit der reducirenden Flüssigkeit, so erfolgt, wie auch bei Anwendung von Rohrzucker, nur unvollständige Reduction. Auch mit Milchzucker bleibt eine kleine Menge Chlorsilber unzersetzt. — Nach Versuchen von C. A. Müller (3) gelingt die Reduction : 1) durch halbstündiges Kochen von 6 Th. Chlorsilber mit 9 Th. Natronlauge (spec. Gew. 1,333), $1^1/_2$ Th. gereinigtem Honig und 8 Th. Wasser; 2) durch kalte Digestion von 6 Th. Chlorsilber mit 9 Th. Natronlauge, 3 Th. Honig und $4^1/_2$ Th. Ammoniak (spec. Gew. 0,925); oder 3) durch vierwöchentliches Digeriren bei 25° von 6 Th. Chlorsilber, 60 Th. Ammoniak und 9 Th. Honig.

Silberverbindungen.

G. Reichert (4) beobachtete beim Stehen einer concentrirten salpeters. Lösung von pulverförmigem, vorher mit Salzsäure ausgewaschenem Silber die Abscheidung

(1) Dingl. pol. J. CLXXI, 363; J. pr. Chem. XCI, 254; Chem. Centr. 1864, 880 (auch 926). — (2) Jahresber. f. 1862, 228. — (3) Arch. Pharm. [2] CXVIII, 85; Chem. Centr. 1864, 1005. — (4) J. pr. Chem. XCII, 237; Bull. soc. chim. [2] II, 337.

Silberverbindungen. eines in Prismen krystallisirenden und nach der Formel AgCl, $AgNO_6$ zusammengesetzten Doppelsalzes von Chlorsilber mit salpeters. Silber, ähnlich dem schon früher von Risse (1), jedoch nicht im reinen Zustande erhaltenen. Das Salz zersetzt sich in Berührung mit Wasser, etwas langsamer mit Alkohol, unter Abscheidung von Chlorsilber; in einer Mischung von gleichen Theilen Aether und Alkohol bleibt es unverändert und kann damit von dem Ueberschufs des salpeters. Silbers befreit werden. Es schmilzt bei 160° und färbt sich am Lichte nur langsam dunkel.

Nach einer Angabe von Church (2) bildet sich Silberalaun, $AgO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24HO$, in octaëdrischen Krystallen beim Erhitzen von gleichen Aequivalenten schwefels. Silber und schwefels. Thonerde mit etwas Wasser im Oelbad, bis das erstere Salz sich völlig gelöst hat. Durch Wasser soll dieser Alaun wieder in die einfachen Salze zersetzt werden.

Gold. J. Spiller (3) bestätigt eine Beobachtung von A. Reynolds (4), wonach sich metallisches Gold (am leichtesten das feinzertheilte, gefällte) bei heifser Digestion mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Salpetersäure zu einer gelben Flüssigkeit löst, welche beim Verdünnen mit Wasser das Metall als violettes oder braunes Pulver wieder fallen läfst. An feuchter Luft bedeckt sich diese Lösung mit einem glänzenden Häutchen des reducirten Metalls. Durch Zusatz von Salzsäure oder von einem Chlormetall entsteht sogleich (durch Wasser nicht mehr fällbares) Goldchlorid. Eine Goldlösung von denselben Eigenschaften bildet sich auch bei der Electrolyse einer Mischung von 9 Th. Schwefelsäure und 1 Th. concentrirter Salpetersäure mittelst einer Grove'schen Batterie, deren positiver Pol aus einer Goldplatte, der negative aus Platin besteht.

(1) Jahresber. f. 1859, 228. — (2) Chem. News IX, 155. — (3) Chem. News X, 173; Dingl. pol. J. CLXXIV, 380. — (4) Chem. News X, 167.

Auch bei der Electrolyse von concentrirter Schwefelsäure allein wird das Gold angegriffen, aber durch den sich entwickelnden Wasserstoff sogleich wieder reducirt.

Platinmetalle.

W. Gibbs (1) beschreibt in einer Fortsetzung seiner Untersuchungen (2) über die Platinmetalle noch die folgenden Trennungsmethoden : Das Gemenge der Doppelchloride — aus welchem nach der Verflüchtigung des Osmiums das Eisen und andere Verunreinigungen durch Waschen mit einer kalten concentrirten Lösung von Chlorkalium oder Salmiak entfernt sind — wird als feines Pulver mit Wasser zum Sieden erhitzt und (unter zeitweiligem Neutralisiren der Lösung mittelst kohlens. Natron) durch vorsichtigen Zusatz von salpetrigs. Kali das Iridiumchlorid zu Sesquichlorid reducirt. Es bleibt dabei fast alles Kaliumplatinchlorid ungelöst, während die erkaltete olivengrüne Lösung, neben wenig $PtCl_2$, KCl, hauptsächlich Ir_2Cl_3, 3KCl; Rh_2Cl_3, 3KCl; Ru_2Cl_3, 2KCl und $RuCl_2$, KCl enthält. Man vermischt dieselbe vorsichtig mit einer Lösung von Luteokobaltchlorid, $6NH_3$, Co_2Cl_3, und wäscht den entstandenen bräunlichgelben Niederschlag zuerst mit siedendem Wasser, dann mit heifser verdünnter Salzsäure. Er enthält nur Iridium und Rhodium, als $6NH_3$, $Co_2Cl_3 + Ir_2Cl_3$ und $6NH_3$, $Co_2Cl_3 + Rh_2Cl_3$, während Ruthenium und Platin in der Form der leicht löslichen Salze $6NH_3$, $Co_2Cl_3 + 3RuCl_2$ und $6NH_3$, $Co_2Cl_3 + 3PtCl_2$ gelöst bleiben. Auch das Palladiumchlorür bildet mit Luteokobaltchlorid ein in verdünnter Salzsäure leicht lösliches, in orangegelben Körnern anschiefsendes Doppelsalz von der Formel $6NH_3$, $Co_2Cl_3 + 3PdCl$. Der das Iridium und Rhodium enthaltende, vollkommen ausgewaschene Niederschlag wird mit concentrirter Kalilauge gekocht, so lange sich noch Ammoniak entwickelt und das gebil-

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 57; Chem. News IX, 121; J. pr. Chem. XCIV, 10; Chem. Centr. 1864, 855; Bull. soc. chim. [2] III, 284. — (2) Jahresber. f. 1863, 290.

Platinmetalle.

dete schwarze Pulver in überschüssiger Salzsäure gelöst. Die Lösung, welche neben Chlorkobalt die Doppelsalze Ir_2Cl_3, 3 KCl und Rh_2Cl_3, 3 KCl enthält, wird zur Trockne verdampft, dem Rückstand mit heifsem absolutem Alkohol das Chlorkobalt entzogen und die Trennung des Iridiums und Rhodiums in der früher (1) angegebenen Weise mittelst salpetrigs. Natron und Schwefelnatrium bewerkstelligt. Das ausgewaschene Schwefelrhodium hinterläfst nach andauerndem Glühen reines Metall. — Die von dem Iridium- und Rhodium-Niederschlag abfiltrirte, die löslichen Doppelsalze des Ruthens und Platins enthaltende Lösung wird nach dem Einengen ebenfalls mit Kali zersetzt, sodann mit überschüssiger Salzsäure verdampft und, nach dem Entziehen des Chlorkobalts durch absoluten Alkohol, das Platin und Ruthenium wie früher beschrieben durch Kochen mit salpetrigs. Kali getrennt. — Die nachstehend beschriebene Modification des Scheidungsverfahrens bezweckt eine Ersparnifs an dem nicht käuflich zu habenden Luteokobaltchlorid. Das fein geriebene Gemenge der Doppelchloride wird mit kaltem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit bei der Behandlung mit salpetrigs. Kali und farblosem Schwefelammonium als frei von Ruthenium sich erweist. Die Lösung enthält nun alles Ruthenium als $RuCl_2$, KCl und Ru_2Cl_3, 2 KCl, sowie alles Rhodium als Rh_2Cl_3, 3 KCl, neben viel $IrCl_2$, KCl und wenig $PtCl_2$, KCl. Man reducirt das Iridiumchlorid mittelst salpetrigs. Natron und etwas kohlens. Natron zu Sesquichlorid, fällt mit Luteokobaltchlorid aus und behandelt dann den gut ausgewaschenen, neben wenig Iridiumsalz hauptsächlich aus der Rhodiumverbindung 6 NH_3, Co_2Cl_3 + Rh_2Cl_3 bestehenden Niederschlag, sowie das (Ruthenium und Platin enthaltende) Filtrat wie oben angegeben. Obwohl das Ruthensesquichlorid durch Luteo-

(1) Jahresber. f. 1868, 294.

kobaltchlorid nicht gefällt wird, so ist es doch zweckmäfsig, nach der Reduction des Iridiumchlorids durch salpetrigs. Kali, das Ruthensalz durch Einleiten von Chlor in die alkalische Lösung und schliefsliche Verdampfung mit Königswasser in Ruthenchlorid zu verwandeln. Eine Lösung von Iridiumchlorid giebt mit Luteokobaltchlorid einen ledergelben Niederschlag, $6 NH_3, Co_2Cl_3 + 3 IrCl_2$, der bei der Behandlung mit salpetrigs. Alkali zu der äufserst schwer löslichen Verbindung $6 NH_3, Co_2Cl_3 + Ir_2Cl_3$ reducirt wird. An der Bildung dieser Verbindung läfst sich die kleinste Spur von Iridium im Kaliumplatinchlorid entdecken, indem man die Lösung des letzteren mit etwas Luteokobalt-Platinchlorid, $6 NH_3, Co_2Cl_3 + 3 PtCl_2$, vermischt und das ausgeschiedene entsprechende Iridiumsalz unter Zusatz von etwas Luteokobaltchlorid mit einer heifsen Lösung von salpetrigs. Alkali behandelt. Auch die quantitative Trennung des Iridiums vom Platin geschieht auf diesem Wege schärfer als mittelst salpetrigs. Alkali und Schwefelnatrium. Zur Scheidung von Rhodium, Ruthenium und Platin empfiehlt Gibbs jetzt, die (wie früher durch Fällung mit Schwefelnatrium vom Iridium getrennten) Schwefelmetalle mit dem gleichen Gewicht einer Mischung von 1 Th. kohlens. und 1 Th. salpeters. Baryt in einem Porcellantiegel eine Stunde lang der Rothglühhitze auszusetzen und die Masse mit starker Salzsäure zu behandeln, wo nur schwefels. Baryt zurückbleibt. Aus der Lösung wird der Barytüberschufs vorsichtig mit Schwefelsäure und dann das Rhodium mittelst Luteokobaltchlorid ausgefällt. Der mit heifsem angesäuertem Wasser ausgewaschene Niederschlag hinterläfst nach dem Glühen und Auswaschen des Chlorkobalts reines metallisches Rhodium. In der davon getrennten Flüssigkeit werden Platin und Ruthenium mittelst salpetrigs. Kali und Alkohol wie früher angegeben geschieden.

Platinmetalle.

C. Lea (1) empfiehlt zur Trennung des Iridiums und Platins vom Rhodium und Ruthenium, die durch wiederholtes Schmelzen mit Salpeter und Aetznatron aufgeschlossenen Platinrückstände in Königswasser zu lösen, die Lösung mit Salmiak zu sättigen und den gebildeten Niederschlag zuerst mit einer gesättigten, dann mit einer verdünnten Auflösung von Salmiak zu waschen. Der Niederschlag A enthalte Iridiumsalmiak neben wenig Ruthenium, Osmium, Rhodium und Platin; die gesättigte Waschflüssigkeit B enthalte Ruthenchlorid mit Eisen, Kupfer u. s. w.; die verdünnte C ebenfalls Ruthenchlorid mit wenig Iridium und Rhodium. Der Niederschlag A wird mit etwa 25 Th. Wasser bis zur völligen Lösung im Sieden erhalten und dann krystallisirte Oxalsäure zugefügt, so lange noch eine Reduction des Iridiumsalzes bemerkbar ist. Die nun theilweise mit Salmiak gesättigte Lösung setzt beim Erkalten Platinsalmiak ab, der bisweilen noch etwas Iridiumsalmiak enthält. Die abgegossene Flüssigkeit liefert nach dem Kochen mit Königswasser und Erkalten reinen Iridiumsalmiak, während Rhodium und Ruthenium völlig in Lösung bleiben. Die Lösung B giebt beim freiwilligen Verdampfen unmittelbar Krystalle des Ruthenchloriddoppelsalzes; die verdünntere Lösung C wird zur Trockne verdampft und der zerriebene Rückstand zuerst mit einer gesättigten Lösung von Salmiak behandelt, wo sich das Ruthendoppelsalz vorzugsweise löst, während dem ungelöst bleibenden Iridiumsalmiak durch verdünnte Salmiaklösung das Rhodiumdoppelsalz entzogen wird. — Iridiumsalmiak löst sich in Barytwasser unter theilweiser Entfärbung und Abscheidung eines geringen olivengrünen, barytfreien Niederschlags, während die abfiltrirte Flüssigkeit beim Erwärmen isabellfarbig wird und dann einen reichlichen gelblichbraunen baryt-

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 81, 248, Chem. News X, 279, 301; XI, 3, 13; Chem. Centr. 1865, 893.

haltigen Niederschlag absetzt, der sich beim Trocknen in der Wärme indigblau färbt. Ammonium-Rutheniumsesquichlorid wird schon in der Kälte durch Barytwasser vollständig gefällt; Ammonium-Rutheniumbichlorid giebt damit erst in der Wärme eine im Ueberschufs des Barytwassers wieder verschwindende Trübung; Palladiumchlorür wird vollständig durch Baryt gefällt; Platinchlorid erst in der Wärme und nur theilweise; Rhodiumsesquichlorid giebt einen hellgefärbten, im Ueberschufs des Barytwassers völlig löslichen Niederschlag. Gegen eine mit etwas Ammoniak versetzte und zum Sieden erhitzte Lösung von unterschwefligs. Natron zeigen die Platinmetalle nachstehendes Verhalten : Ruthensesquichlorid giebt eine prachtvoll purpurrothe Färbung, die auch bei starker Verdünnung noch bemerkbar ist; Ruthenbichlorid ertheilt der Lösung die Farbe des Xeresweins; Iridiumchlorid wird entfärbt; Platinchlorid giebt zuerst einen Niederschlag von Platinsalmiak, der sich in der Hitze anfangs mit hellerer, dann bräunlich werdender Farbe löst; Palladiumchlorür giebt eine zuerst blafsgelbe, dann braune, zuletzt schwarze Flüssigkeit. — Lea beschreibt aufserdem seine Beobachtungen über das Verhalten der Platinmetalle gegen Tetrathionsäure, schwefels. Chinin, Zinnchlorür, Chlorzinkammoniak, alkalisches Ferridcyankalium und gegen Schwefelantimon-Schwefelnatrium. Wir heben von diesen Reactionen nur die folgenden hervor : Ruthenbichlorid wird durch eine Lösung von Chlorzink in einem geringen Ueberschufs von Ammoniak rosenroth gefällt; Iridium läfst sich, auch bei Gegenwart von Ruthenium daran erkennen, dafs die mit Zinnchlorür gekochte und dann mit einem Ueberschufs von Kali versetzte Lösung in der Siedehitze einen reichlichen lederfarbenen Niederschlag erzeugt. Palladiumchlorür wird schon in der Kälte durch Tetrathionsäure chocoladebraun gefällt oder in sehr verdünnter Lösung braun gefärbt.

Iridiumverbindungen.

K. Birnbaum (1) hat die Verbindungen des Iridiums mit Brom untersucht. Zur Gewinnung von reinem Iridium wurde das nach der Angabe von Martius (2) dargestellte Baryumiridiumcyanür siedend heifs mit salpeters. Quecksilber gefällt und der ausgewaschene Niederschlag durch Glühen zersetzt. Wendet man bei diesem Verfahren zur Zerlegung des Iridiumkupfercyanürs statt des Barytwassers Strontianwasser an, so erhält man *Strontiumiridiumcyanür*, $Ir_2Cy_3 + 3 SrCy + 11 HO$, in farblosen sechsseitigen Tafeln. Die Bromüre des Iridiums lassen sich weder durch Kochen des Metalls mit Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure, noch beim Ueberleiten von Brom über ein glühendes Gemenge von Iridium und Bromnatrium darstellen. Im letzteren Fall bildet sich bei sehr starkem Erhitzen eine geringe Menge einer blauen Verbindung. Behandelt man aber feuchtes Iridiumoxydhydrat mit Bromwasserstoffsäure, so erhält man eine blaue, bei Gegenwart von Salpetersäure beständigere Lösung, welche beim Verdampfen eine zerfliefsliche blaue Krystallmasse hinterläfst, die sich indessen nicht unmittelbar mit anderen Brommetallen verbindet. *Kaliumiridiumbromid*, $IrBr_2$, KBr, erhält man durch Vermischen von Bromkalium mit Iridiumchlorid, oder durch Behandlung von Iridiumsalmiak (besser von Iridiumnatriumchlorid) mit Bromkalium in schwarzblauen Octaëdern, deren Lösung beim Verdampfen sich zersetzt. Alkalien bilden damit zuerst Sesquibromür, dann Sesquioxydulhydrat; salpeters. Silber fällt daraus die Verbindung Ir_2Br_3, 3 AgBr. *Ammoniumiridiumbromid*, $IrBr_2$, NH_4Br, gleicht der Kaliumverbindung und entsteht aus Iridiumsalmiak und Bromnatrium. *Natriumiridiumbromid*, $IrBr_2$, NaBr, ist zerfliefslich und wenig beständig. Die wässerige Lösung von Iridiumbromid (wie sie durch Zersetzung der Kalium-

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 22; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 161; Chem. Centr. 1865, 354. — (2) Jahresber. f. 1860, 202.

verbindung mit Kieselfluorwasserstoff erhalten wird) setzt beim Verdampfen olivengrüne Krystalle von *Iridiumsesquibromür*, $Ir_2Br_3 + 8HO$ ab. Dieses letztere bildet sehr beständige Doppelsalze, welche aus den Doppelverbindungen des Bromids schon beim Erwärmen, rascher bei der Behandlung mit schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff entstehen. *Kaliumiridiumsesquibromür*, Ir_2Br_3, $3KBr + 6HO$, krystallisirt in grofsen olivengrünen vierseitigen Nadeln, welche bei Ueberschufs von schwefliger Säure mit weifsen Krystallen gemengt sind. *Natriumiridiumsesquibromür*, Ir_2Br_3, $3NaBr + 24HO$, krystallisirt in Rhomboëdern, *Ammoniumiridiumsesquibromür*, Ir_2Br_3, $3NH_4Br + HO$, in mikroscopischen olivengrünen Nadeln. Verdampft man die wässerige Lösung des Iridiumsesquibromürs, so schiefst die Verbindung Ir_2Br_3, $3HBr + 6HO$ in blauen, im durchfallenden Licht braunrothen Nadeln an.

Iridiumverbindungen.

Organische Chemie.

Allgemeines. Constitution organischer Verbindungen.

Fr. Rochleder (1) erinnert in einer Abhandlung : „über die Constitution organischer Verbindungen und die Entstehung homologer Körper" daran, dafs Er (2) schon 1853 die Ansicht wie Kolbe (1854) ausgesprochen habe, der Ersatz von Wasserstoff durch Methyl sei die Ursache der Homologie. Rochleder erweitert jetzt Seine frühere Vorstellung von lückenhaften Verbindungen (die in neuerer Zeit auch bei anderen Chemikern Anklang gefunden habe) durch die Annahme von zwei Klassen solcher Körper, die sich durch die Leichtigkeit, womit sie Elemente unter Bildung constanterer Verbindungen aufnehmen, unterscheiden. Er giebt hierfür Beispiele sammt rationellen Formeln, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Isomerie.

L. Carius (3) entwickelt, im Anschlufs an frühere Betrachtungen über die wahrscheinliche Ursache der Homologie (4), Seine Ansichten über homologe und physikalisch-isomere Körper. Er bezeichnet die Fälle von

(1) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 115; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 257; im Ausz. J. pr. Chem. XCI, 487; Chem. Centr. 1864, 756. — (2) Jahresber. f. 1854, 378. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 237; Chem. Centr. 1864, 1038. — Bezüglich der Priorität vgl. die Bemerkungen von Carius (Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 173, ferner CXXXIII, 130) und Schorlemmer (Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 238). — (4) In der im Jahresber. f. 1863, 305 angef. Abhandl.

Isomerie.

Isomerie, welche sich nicht auf Polymerie oder Metamerie zurückführen lassen, als physikalische (nicht durch eine verschiedene Lagerung der Atome, sondern der Molecüle bedingte) Isomerie. Die dahin gehörenden Körper (Links- und Rechts-Weinsäure, mehrere Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ u. s. w.) liefern unter gleichen oder wenig verschiedenen Umständen identische oder wieder nur physikalisch-isomere Producte. Solche Körper dagegen, welche, wie die Alkoholradicale und die Hydrüre C_nH_{2n+2}, Aethylenoxyd und Aldehyd u. s. w., ohne nachweisbar metamer zu sein, doch verschiedenes Verhalten zeigen und verschiedenes spec. Vol. haben, bei welchen also eine verschiedene räumliche Entfernung einzelner Atome oder Atomgruppen von den übrigen innerhalb des Molecüls wahrscheinlich ist, nennt Er chemisch-physikalisch isomere Körper. — Auch A. Cahours (1) sowie Erlenmeyer (2) haben — Ersterer mit besonderer Beziehung auf die schon im Jahresbericht für 1863, 535 erwähnte Isomerie des Chlorobenzols und Dichlortoluols — Ihre Ansichten über isomere Körper ausgesprochen. — A. Butlerow (3) hat theoretische Betrachtungen „über die systematische Anwendung des Princips der Atomigkeit zur Prognose von Isomerie- und Metameriefällen" veröffentlicht, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen. — H. Kolbe (4) zeigt, als Prognose neuer Isomerieen, die Möglichkeit der Existenz neuer Reihen von Säuren, welche sich bezüglich ihrer Zusammensetzung zu den fetten Säuren der Ameisensäure-Reihe ähnlich verhalten, wie der zweifach-methylirte Methylalkohol zum einfach-methylirten. Nachstehende Formeln versinnlichen diefs :

(1) Ann. ch. phys. [4] III, 411. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 1. — (3) Ebendaselbst 513. — (4) Ebendaselbst 30.

Isomerie.

Einfach-methylirter Methylalkohol (Aethylalkohol)	Propionsäure	
$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}O, HO$	$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O, HO$	
Zweifach-methylirter Methylalkohol (1)	Isobuttersäure	Paravaleriansäure
$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O, HO$	$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O, HO$	$C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O, HO$
Dreifach-methylirter Methylalkohol	Isovaleriansäure	
$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O, HO$	$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O, HO$	

Verwandte Säuren, in welchen der Wasserstoff des Methyls aufser durch Alkoholradicale auch durch HO_2 vertreten ist, sind Milchsäure, Acetonsäure, Leucinsäure u. s. w. Die Isobuttersäure lasse sich möglicherweise durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Acetonsäure oder aus der dem Friedel'schen Alkohol entsprechenden Cyanverbindung darstellen.

Bezüglich einer von J. G. Gentele (2) entwickelten Ansicht, wonach sich die Aldehyde und Acetone darin unterscheiden, dafs die ersteren geschichtete, die letzteren einfach-substituirte Kohlonsäuren sind, sowie bezüglich einiger weiteren theoretischen Betrachtungen desselben Chemikers: über einige Platinbasen (3); über den Aldehyd der Ameisensäure (4) und über die chemischen Formeln (5) verweisen wir auf die Abhandlungen.

Cyanverbindungen. Cyanbildung.

C. Weltzien (6) hat die Frage zu entscheiden gesucht, ob bei der Einwirkung von Ammoniak auf glühende

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 404. — (2) J. pr. Chem. XCI, 280. — (3) J. pr. Chem. XCIII, 298. — (4) Ebendas. 301. — (5) Ebendas. 307. (6) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 224; Chem. Centr. 1865, 287; Bull. soc. chim. [2] III, 277; Chem. News XI, 255.

Kohlen neben Cyanammonium Sumpfgas (Kuhlmann) oder Wasserstoffgas (Langlois) auftritt. Er erhielt beim Hinüberleiten von trockenem Ammoniak über sorgfältig gereinigte Holzkohle, welche in einer Glasröhre auf die höchste mittelst eines Gasofens erzeugbare Temperatur erhitzt war, neben wenig Cyanammonium ein Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff (im Mittel 23 Vol. N und 77 Vol. H enthaltend) und keine Spur eines Kohlenwasserstoffs. Beim Hinüberleiten eines Gemenges von salpetriger Säure und (wasserstoffhaltigem) Methylgas über glühendes Chromoxyd erzeugte sich keine Spur Cyan; auch fand überhaupt keine nachweisbare Aufeinanderwirkung der verwendeten Körper statt.

Blausäure.

Bussy und Buignet (1) haben weitere Ergebnisse ihrer Untersuchungen über die Blausäure (2) veröffentlicht. Auf das polarisirte Licht hat weder die wasserfreie, noch die wasserhaltige Blausäure eine Einwirkung. Der Brechungsindex der wasserfreien Säure ist für dieselbe Temperatur und denselben Strahl des Spectrums weit geringer als der des Wassers, auch wird er, jedoch nicht in einem regelmäfsigen Verhältnifs, mit der Menge des zugesetzten Wassers gröfser. Auf feingepulvertes Quecksilberchlorid zeigt die wasserfreie Blausäure nicht die geringste Einwirkung. Vermischt man aber 3 Grm. wasserfreier Säure, 12 Grm. Wasser und 15 Grm. Quecksilberchlorid, so löst sich das letztere sofort unter bis zu 15° steigender Temperaturerhöhung, und während die wässerige Blausäure von der angegebenen Stärke bei 40° zu sieden beginnt, siedet

(1) Ausführl. Ann. ch. phys. [4] III, 231; J. pharm. [3] XLV, 369; im Ausz. Compt. rend. LVIII, 788, 841; Instit. 1864, 145, 154; Bull. soc. chim. [2] I, 412; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 199, 358; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 490; J. pr. Chem. XCIV, 251; Chem. Centr. 1864, 555, 824; Chem. News IX, 238; X, 291; XI, 6. — (2) Jahresber. f. 1863, 306. — Bezüglich der beim Mischen der Blausäure mit Wasser eintretenden Temperaturerniedrigung s. S. 64 dieses Berichts.

Blausäure. dieselbe nach dem Zusatz des Quecksilberchlorids erst bei 55°. Eine Verbindung in bestimmtem Verhältnifs scheint sich hierbei nicht zu bilden, sofern beim Verdunsten einer solchen Mischung über Aetzkalk im luftverdünnten Raum bei einer 8° nicht übersteigenden Temperatur reines Quecksilberchlorid zurückbleibt und bei vorsichtiger Destillation bis zur Trockne die ganze Menge der angewendeten Blausäure im Destillat sich wieder findet. Als eine Aeufserung der Verwandtschaft der Blausäure zum Quecksilberchlorid ist jedoch die (nur bei Anwesenheit von Wasser erfolgende) Zersetzung des Quecksilberchlorürs in Metall und sich lösendes Chlorid zu betrachten. Bussy und Buignet haben ferner Versuche angestellt über die Aenderung der Spannkraft des Dampfes aus wässeriger (auf 4 Vol. Wasser 1 Vol. wasserfreier Säure enthaltender) Blausäure beim Sättigen derselben mit verschiedenen Salzen. Während die meisten Salze durch Bindung des Wassers die Spannkraft des Dampfes gröfser werden lassen, giebt es auch einige, welche, wie namentlich das Quecksilberchlorid, durch ihre Anziehung zur Blausäure eine Verminderung der Spannkraft des Dampfes bewirken. Einzelne Salze (Chlorcalcium, Chlormagnesium, krystallisirtes schwefels. Manganoxydul) bewirken sogar eine Scheidung der wässerigen Blausäure von obiger Stärke zu einer Salzlösung und einer aufschwimmenden Schichte, deren Wassergehalt mit der Natur und dem Mengenverhältnifs des angewendeten Salzes wechselt, wie auch deren Blausäuregehalt nur ein sehr wechselnder Bruchtheil der Säure ist, welche in der ursprünglichen Flüssigkeit vorhanden war. Die Menge der auf diese Weise ausgeschiedenen Säure steht keineswegs im Verhältnifs zu der Verwandtschaft des zugesetzten Salzes zum Wasser.

Cyanphosphor. G. Wehrhane und H. Hübner (1) haben Näheres über den schon im Jahresbericht für 1863, 309 erwähnten

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 277; Chem. Centr. 1865, 155.

Cyan-phosphor.

Cyanphosphor, PCy_3, mitgetheilt. Zu seiner Darstellung befeuchtet man vollkommen trockenes Cyansilber in einer starken Röhre unter Abkühlung vollständig mit Phosphorchlorür, erhitzt nach dem Zuschmelzen 6 bis 8 Stunden auf 130 bis 140° und unterwirft dann den durch Erwärmen von dem überschüssigen Phosphorchlorür befreiten, trockenen Röhreninhalt in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Hals (zweckmäfsig in einem langsamen Kohlensäurestrom) bei 130 bis 140 höchstens bei 180°, der Sublimation. Aus dem bei luftdichtem Verschlufs erkalteten Retortenhals werden die Krystalle mit einem Glasstab herausgenommen. 20 bis 25 Grm. Cyansilber liefern so 4,5 bis 4,8 Grm. Cyanphosphor. Derselbe bildet lange weifse Nadeln oder dicke Tafeln, welche sich schon bei der Berührung mit einem warmen Glasstab entzünden; an feuchter Luft zerfallen sie allmälig unter Abscheidung von Phosphor, Bildung von phosphoriger Säure und Entwickelung von Blausäure. In Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff und Phosphorchlorür ist der Cyanphosphor nur sehr wenig löslich; beim Schmelzpunkt (200 bis 203°) erhöht sich jedoch die Löslichkeit. Nach dem Schmelzen bleibt er längere Zeit flüssig, erstarrt aber bei der Berührung mit einem festen Körper. Der Siedepunkt liegt nur wenige Grade über dem Schmelzpunkt. In Berührung mit Wasser tritt lebhafte Zersetzung ein, unter Bildung von Blausäure und phosphoriger Säure; mit Aethyl- oder Amylalkohol entsteht neben viel Blausäure ein Aether der phosphorigen Säure und ein übelriechender, auch bei der Bereitung des Cyanäthyls auftretender Körper; mit Essigsäure erfolgt heftige, leicht bis zur Verkohlung gehende Zersetzung; Valeriansäure erzeugt neben Blausäure und phosphoriger Säure eine ölartige, wie Cyanvaleryl sich verhaltende Verbindung. Chloracetyl wirkt erst bei 100° auf Cyanphosphor ein, jedoch ohne Bildung leicht isolirbarer Producte. Durch Erhitzen in trockenem Ammoniakgas (bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt) verwan-

Cyanphosphor.

delt sich der Cyanphosphor in eine schwarze, in Wasser unlösliche Masse. Durch Zuleiten von Chlorcyan- oder Cyan-Gas in Phosphordampf läßt sich ebensowenig Cyanphosphor erzeugen, als durch Erhitzen anderer Cyanmetalle (statt des Cyansilbers) oder von Blausäure mit Phosphorchlorür (1). Erhitzt man eine Lösung von Phosphorsuperchlorid in Schwefelkohlenstoff mit Cyansilber einige Stunden auf 150 bis 160°, so entsteht nicht Fünffach- sondern Dreifach-Cyanphosphor, Chlorcyan und Chlorsilber, entsprechend der Gleichung:

$$PCl_5 + 4\,AgCy = PCy_3 + CyCl + 4\,AgCl.$$

Ebenso scheint durch Erhitzen einer Lösung von viel Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit Cyanphosphor keine niedrigere Cyanstufe sich zu erzeugen. Phosphoroxychlorid wirkt selbst bei 180° nicht auf Cyansilber ein. Schwefelcyansilber liefert beim Erhitzen mit Phosphorchlorür eine geringe Menge einer gelben, in Aether löslichen Verbindung; Antimonchlorid und Cyansilber scheinen bei 150° zu Chlorcyan, Cyansilber und Antimonchlorür sich umzusetzen; Arsenchlorür ist ganz ohne Einwirkung auf Cyansilber.

Cyankupfer.

Reines *Kupfercyanid*, CuCy, läßt sich nach Lallemand (2) nur durch Behandlung von frisch gefälltem Kupferoxyd mit Blausäure als leicht veränderliches, amorphes grünes Pulver erhalten. Es verwandelt sich noch unter 100° unter Entwickelung von reinem Cyan in weißes Kupfercyanür. Dieses letztere schmilzt in schwacher Glühhitze, zersetzt sich erst beim Hellrothglühen, wird in ammoniakalischer Lösung rasch dunkelblau und bildet mit

(1) Mit Phosphorchlorür geschichtete wasserfreie Blausäure verwandelt sich nach Wehrhane und Hübner in einer Atmosphäre von Wasserdampf in kurzer Zeit in ein Gemenge von Salmiak, phosphoriger Säure und Ameisensäure. — (2) Compt. rend. LVIII, 750; Instit. 1864, 140; N. Arch. ph. nat. XX, 182; Bull. soc. chim. [2] II, 271; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 306; Chem. Centr. 1864, 571.

Cyankupfer.

den Cyanüren der Alkalimetalle in kaltem Wasser schwer lösliche und durch Säuren leicht unter Abscheidung von Kupfercyanür zersetzbare Doppelsalze von der Formel MCy + 2 Cu_2Cy. Von diesen krystallisirt das Kalium- wie das Ammoniumsalz (1) in wasserfreien rechtwinkeligen Prismen, deren wässerige Lösung durch Metallsalze unter Bildung analoger Doppelcyanüre gefällt wird. Quecksilberoxydsalze geben einen weifsen, Silbersalze einen bläulichgrauen, Kupferoxydsalze einen grünen Niederschlag; letzterer ist Kupfercyanidcyanür, CuCy, 2 Cu_2Cy. Aus der leichten Zersetzbarkeit des Kupfercyanids und der Löslichkeit der Verbindungen des Kupfercyanürs mit den alkalischen Cyanüren erklärt sich das wechselnde Verhalten der Kupferoxydsalze zu Cyankalium. Vermischt man letzteres z. B. nach und nach mit einem Kupferoxydsalz, so löst sich der Niederschlag beim Schütteln wieder auf; die Flüssigkeit erwärmt sich, wird rosenroth, zuletzt weinroth, entwickelt Cyan, entfärbt sich dann bei weiterem Zusatz und setzt ein krystallinisches Doppelsalz von obiger Zusammensetzung ab, stets gemengt mit Kupfercyanür und einem braunen Zersetzungsproduct des Cyans. Giefst man umgekehrt das Cyankalium in überschüssiges Kupferoxydsalz, so fällt unter Cyanentwickelung ein Gemenge des Salzes KCy, Cu_2Cy mit dem Cyanürcyanid, CuCy, Cu_2Cy, nieder.

Ferridcyanammonium.

Das gegenwärtig beim Zeugdruck mit Anilinschwarz verwendete Ferridcyanammonium erhält man nach C. Schaller (2) durch einstündiges Sieden einer Lösung von 8 Kilogrm. Ferridcyankalium und 4,85 Kilogrm. schwe-

(1) Ein violettes Salz, welches sich beim längeren Stehen aus einer Lösung von Cyankupfer in Cyankalium abgesetzt hatte, war nach Lallemand durch etwas Ferrocyankupfer gefärbtes Ammoniumkupfercyanür, NH_4Cy, 2 Cu_2Cy. — (2) Aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, Febr. 1864, 7 in Bull. soc. chim. [2] I, 275; J. pharm. [4] I, 219.

fels. Ammoniak in 10 Liter Wasser und vorsichtiges Verdampfen der nach Abscheidung des schwefels. Kali's bleibenden Mutterlauge. Das Salz krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 1,8 Th. Wasser. Die Lösung zersetzt sich beim Sieden. Nach einer späteren Angabe von Schaller (1) ist indessen das so dargestellte Salz Ferridcyankaliumammonium von der Formel $Cy_6Fe_2K(NH_4)_2$. — E. Jacquemin (2) fällt zu demselben Zweck Ferrocyankalium mit schwefels. Eisenoxyd, zerlegt den gewaschenen und abgepreſsten Niederschlag mit Ammoniak, leitet in das concentrirte Filtrat Chlor und verdampft zur Trockne.

Chromcyanverbindungen.

Nach A. Kaiser (3) erhält man das von Böckmann (4) entdeckte, dem rothen Blutlaugensalz entsprechende Chromcyankalium, Cr_2Cy_3, 3KCy, am zweckmäſsigsten in folgender Weise. Man versetzt eine mäſsig concentrirte, nahe zum Sieden erhitzte Lösung von *reinem* Cyankalium (60 Grm.) in kleinen Portionen mit einer Lösung von Chromalaun (50 Grm.), erhitzt noch etwa eine Stunde unter zeitweiligem Zusatz von Wasser, vermischt dann die (etwa 300 Grm. betragende) Flüssigkeit mit 30 Grm. 80procentigem Alkohol und filtrirt nach kurzem Stehen. Das aus dem verdampften Filtrat abgeschiedene Salz wird zwischen Flieſspapier gepreſst und wiederholt umkrystallisirt. Die im reinen Zustande hellgelben monoklinometrischen Krystalle lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3,24 Th. Wasser; sie sind auch löslich in verdünntem Weingeist, aber unlöslich in absolutem Alkohol. Die wässerige Lösung läſst sich ohne Zersetzung verdampfen; Alkalien sind darauf ohne Einwirkung, verdünnte Säuren färben die Lösung roth unter

(1) Bull. soc. chim. [2] II, 98; Chem. News X, 110. — (2) Aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, Mars 1864, 133 in Bull. soc. chim. [2] I, 349. — (3) Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 163; im Ausz. Chem. Centr. 1865, 259. — (4) Handwörterbuch der Chemie II, 271.

Chromcyanverbindungen.

Bildung von violettem Chromoxydsalz und Entwickelung von Blausäure. Concentrirte Schwefelsäure bildet mit dem Salz eine gelbe Lösung, concentrirte Salpetersäure eine orangegelbe Gallerte, unter Ausscheidung eines in viel Wasser löslichen gelben Körpers. Beim Glühen des Salzes im Wasserstoffstrom bleibt neben unzersetztem Chromcyankalium ein schwarzer, durch Säuren und Alkalien unzersetzbarer, Chrom, Stickstoff und Kohle enthaltender Rückstand. Kupfervitriol erzeugt bei 75° in der verdünnten Lösung des Chromcyankaliums einen blauen, im wasserfreien Zustande der Formel Cr_2Cy_3, 3 CuCy entsprechenden Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure zu einer rothen Verbindung (wahrscheinlich Cr_2Cy_3, $3 Cu_2Cy$) reducirt wird. Chromcyansilber, Cr_2Cy_3, 3 AgCy, ist gelb, im trockenen Zustande im Licht unveränderlich und nur in Cyankalium löslich. Das neutrale Bleisalz ist in Wasser löslich und leicht zersetzbar; ein basisches Salz, Cr_2Cy_3, 3 PbCy + PbO, HO, bildet sich beim Vermischen des gelben neutralen Salzes mit Bleizucker und Ammoniak. Quecksilberchlorid und Zinnchlorür verhalten sich gegen Chromcyankalium wie essigs. Blei; salpeters. Quecksilberoxydul giebt einen schwarzgrauen, Cadmiumsalze und Mangansalze geben einen weifsen, Kobaltsalze einen fleischfarbigen, Nickelsalze einen blaugrünen, Zinksalze einen gelblichweifsen, in verdünnten Säuren unlöslichen, mit concentrirter Säure rothwerdenden Niederschlag. Eisenoxydulsalze erzeugen einen rothen, der Formel Cr_2Cy_3, 3 FeCy + 20 HO entsprechenden Niederschlag. Thonerde-, Chromoxyd-, Eisenoxyd- und Uranoxydsalze geben in der Kälte keine Fällung. Das leicht zersetzbare Ammoniaksalz, Cr_2Cy_3, $3(NH_4Cy)$, wird durch Behandlung des basischen Bleisalzes mit kohlens. Ammoniak erhalten. Zersetzt man Chromcyankalium mit der äquivalenten Menge von Weinsäure, so entsteht unter Abscheidung von Weinstein eine röthliche, bald Blausäure entwickelnde Flüssigkeit, welche durch Alkohol oder Aether nicht gefällt wird,

Chromcyanverbindungen.

über Schwefelsäure aber zu einer rothgelben amorphen, nur in heifser Salzsäure löslichen Masse eintrocknet, deren Chromgehalt annähernd der Formel Cr_2Cy_3, 2 HCy entspricht. Auch durch Zersetzung des Silber- oder Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff läfst sich eine ähnliche Verbindung erhalten. — Neben dem gelben Chromcyankalium bilden sich bei der Einwirkung von Chromoxydsalz auf reines Cyankalium noch zwei andere Chromcyanverbindungen, bezüglich deren, im reinen Zustande nicht gelungener Darstellung wir auf die Abhandlung verweisen. — F. G. Stridsberg (1) hat sich ebenfalls mit der Darstellung und Analyse des Chromcyankaliums beschäftigt. Er digerirt eine heifse Auflösung von Cyankalium eine Stunde lang mit einem Ueberschufs von Kaliumchromchlorid und trocknet die beim Erkalten des rothen Filtrats sich absetzenden Krystalle von Chromcyankalium, Cr_2Cy_3, 3 KCy, rasch. Für den beim Vermischen einer salmiakhaltigen Lösung von Ferrocyankalium mit einem neutralen Chromoxydsalz entstehenden gallertartigen, sich leicht oxydirenden Niederschlag findet Stridsberg im entwässerten Zustande die Formel $2 Fe_2Cy_3 + 3 Cr_2Cy_3$.

Schwefelcyanverbindungen.

P. T. Cleve (2) beschreibt nachstehende Verbindungen des Schwefelcyanquecksilbers mit anderen Schwefelcyanmetallen: *Schwefelcyanquecksilberkobalt*, $HgCyS_2 + CoCyS_2$, bildet sich durch directe Verbindung der einzelnen Salze oder bei vorsichtigem Vermischen einer mit Schwefelblausäure angesäuerten Lösung von Schwefelcyankobalt mit Cyanquecksilber. Es scheidet sich in luftbeständigen, indigblauen, vierseitigen Prismen aus, welche nur wenig in Wasser oder verdünnter Salzsäure, aber leicht in Salpetersäure löslich sind. Die nämliche Verbindung entsteht

(1) Aus Oefversigt af Vetenskaps-Academiens Verh. 1863, 461 in N. Arch. ph. nat. XXII, 151. — (2) Aus Oefvers. af akad. Förhandl. XX, 9 in J. pr. Chem. XCI, 227; Chem. Centr. 1864, 878; Bull. soc. chim. [2] II, 87.

bisweilen auch (neben dem gelben Salz $2HgCy, CoCyS_2 + 4HO$) beim Vermischen von Cyanquecksilber mit Schwefelcyankobalt. *Schwefelcyanquecksilber-Eisen*, $HgCyS_2 + FeCyS_2$, scheidet sich beim Stehen einer Mischung von Schwefelcyanquecksilber und Eisenchlorür im leeren Raum als luftbeständiges, braunes, krystallinisches Pulver aus. *Schwefelcyanquecksilber-Zink*, $HgCyS_2 + ZnCyS_2$, entsteht beim Vermischen von Schwefelcyanquecksilber mit einem Zinksalz als weifser, in kaltem Wasser kaum löslicher Niederschlag. *Schwefelcyanquecksilber-Nickel*, $HgCyS_2 + NiCyS_2 + 2HO$, scheidet sich aus einer Mischung der einzelnen Salze in kleinen himmelblauen Nadeln ab, die sich leicht in heifsem Wasser lösen und bei 120° ihren Wassergehalt verlieren.

Cyanursäure.

Eine Lösung von Cyamelid in concentrirter Schwefelsäure läfst, nach C. Weltzien (1), beim Verdünnen mit Wasser die unveränderte Substanz als amorphen Niederschlag wieder fallen. Erwärmt man aber bis zur beginnenden Zersetzung (wobei Kohlensäure entwickelt wird), so bringt Wasser keine Fällung mehr hervor und aus der Flüssigkeit krystallisirt alsdann nach längerer Zeit wasserfreie Cyanursäure. Die Krystalle derselben sind nach Voit's Bestimmungen niedrige, meist säulenförmig verlängerte Quadratoctaëder und zeigen die Combinationen 1) P.0P. — 2) P.4/3P.0P. — 3) P.3/2P.4/3P.0P, von welchen 2) und 3) oft mit parallelflächiger Hemiedrië auftreten. Für die Grundpyramide ist der Endkantenwinkel = 124°,15'; der Seitenkantenwinkel = 82°,45'; das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = a : c = 1 : 0,6228. An den schon von Schabus (2) gemessenen Krystallen der wasserhaltigen Cyanursäure beobachtete Voit noch die Combinationen 0P.∞P und 0P.∞P.∞P∞ in treppen- oder sägeförmigen Verwachsungen.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 222; Chem. Centr. 1865, 256; Bull. soc. chim. [2] III, 303. — (2) Jahresber. f. 1854, 357.

Cyanurs. Harnstoff.

Weltzien (1) überzeugte sich, dafs der bei Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Harnstoff neben Cyansäure und Cyamelid in nur geringer Menge auftretende Körper (2) cyanurs. Harnstoff, $\mathrm{G_4H_7N_5\Theta_4}$, ist. Derselbe bildet, nach Voit's Bestimmung, nadelförmige, meist verwachsene Krystalle (die Combination $\infty P . + P\infty . 0P$) des monoklinometrischen Systems.

Cyanamid.

Cyanamid löst sich, nach C. A. Knop (3), in Aldehyd und bildet damit in 24 Stunden (beim Erwärmen rascher) einen festen harzartigen, nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löslichen Körper, welcher aus der alkoholischen Lösung durch Aether in weifsen amorphen Flocken, durch Anilin, Chloroform oder Benzol in Blättchen gefällt wird. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $\mathrm{G_9H_{14}N_6\Theta = N_6G_3 \left\{ \begin{matrix} G_2H_4 \\ G_2H_4 \\ G_2H_4 \end{matrix} \right. + H_2\Theta}$ und seine Bildung der Gleichung : $\mathrm{3\,GH_2N_2 + 3\,G_2H_4\Theta = G_9H_{14}N_6\Theta + 2\,H_2\Theta}$. In Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung unlöslich; beim Erhitzen zerfällt sie, indem ein ölartiger Körper von dem Geruch einer organischen Base übergeht. — Valeral bildet mit Cyanamid eine ähnliche harzartige Verbindung.

Säuren und dahin Gehöriges. Hyperoxyde von Säureradicalen.

B. C. Brodie (4) hob in einer vor der *chemical society* in London gehaltenen Vorlesung die Analogieen hervor, welche die von Ihm (5) entdeckten Hyperoxyde organischer Säureradicale, sowie das Wasserstoffhyperoxyd

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 219; Chem. Centr. 1865, 256; Bull. soc. chim. [2] III, 303. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 550. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 253; Bull. soc. chim. [2] III, 212. — (4) Chem. Soc. J. [2] II, 281; Pogg. Ann. CXXIV, 61; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 224. — (5) Jahresber. f. 1863, 315.

mit den Haloïden darbieten. Er findet eine Aehnlichkeit zwischen Chlor und den organischen Hyperoxyden in der Art und Weise ihrer Bildung, in ihrer Wirkung auf Ferrocyankalium, auf alkalische Hyperoxyde und Wasser, sowie in ihrer Verbindbarkeit mit Wasserstoff und den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe. Er vermuthet, sofern durch Electrolyse der Bernsteinsäure und Fumarsäure die Zersetzungsproducte der diesen Säuren entsprechenden Hyperoxyde (Aethylen oder Acetylen neben Kohlensäure) erhalten werden, dafs diese Hyperoxyde möglicherweise am positiven Pol nachweisbar seien. Bei der Electrolyse einer wässerigen Lösung von Schwefelsäure bilde sich kein Wasserstoffhyperoxyd, sondern wahrscheinlich das Hyperoxyd der Schwefelsäure, $SH_2\Theta_5$, denn die Flüssigkeit bleiche Indig und oxydire Ferrocyankalium, verhalte sich aber gegen Chromsäure und Uebermangansäure nicht wie Wasserstoffhyperoxyd.

Ameisensäure.

M. Berthelot (1) hat auf die abnorme (2) Verbrennungswärme der Ameisensäure aufmerksam gemacht. Dieselbe beträgt für ein Molecül (46 Gewichtsth.) Ameisensäure 96 W. T. (3), während die Verbrennung des Kohlenoxydes (28 Gewichtsth.) nur 67 W. T. liefert. Die Verbrennungswärme der Ameisensäure ist demnach der des in ihr enthaltenen Kohlenstoffs im freien Zustande (diese für 12 Gewichtsth. Kohlenstoff = 96,5 W. T. angenommen) etwa gleich. Bei der Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser (4) findet folglich eine negative Arbeit statt, welche die Zufuhr von lebendiger Kraft voraussetzt. Woher diese stammt, betrachtet Ber-

(1) Compt. rend. LIX, 616; Instit. 1864, 332. — (2) Vgl. auch Lehrbuch der physik. und theoret. Chemie von H. Buff, H. Kopp und F. Zamminer, 2. Aufl., 2. Abth., 238. — (3) W. T. = 1000 Wärmeeinheiten. — (4) Auch wenn die bei der Bildung des ameisens. Kali's entbundene Wärme in Rechnung gezogen wird, ergiebt sich eine viel zu niedrige Zahl.

Ameisensäure.

thelot als dunkel; dafs sie nicht durch das Licht geliefert wird, hat Er durch Versuche nachgewiesen. Kohlenoxyd wurde bei einmonatlichem Contact mit Kalilauge im vollen Sonnenlicht nicht reichlicher absorbirt als bei absolutem Lichtabschlufs. — A. Oppenheim (1) sieht den Grund der thermischen Verhältnisse der Ameisensäure in ihrer Constitution, wie diese durch die typische Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{CH\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ ausgedrückt wird. Bei ihrer Bildung aus Kohlenoxyd und Wasser mufs der Austritt des Wasserstoffs aus dem Molecul $H_2\Theta$ unter Absorption von Wärme stattfinden. Bezeichnet man diese mit a, und die Wärme, welche bei der Verbindung von $C\Theta$ mit H zum Radical Formyl und bei der Vereinigung des Formyls mit dem Wasserrest $H\Theta$ entwickelt wird, mit t, so ist die Wärmeabsorption $= a - t$. Diese Wärme wird bei der Verbrennung wieder frei. Ist w die Verbrennungswärme des Kohlenoxydes ($C\Theta$), w' die der Ameisensäure, so hat man folglich $w' = w + a - t$. — Eine Stütze für die Richtigkeit dieser Ansicht findet Oppenheim, da der Werth von t nicht experimentell festgestellt werden kann, in folgender Betrachtung. Ersetzt man in der Gleichung für die von Kolbe (2) entdeckte Bildungsweise der Ameisensäure das Alkalimetall durch Wasserstoff (was zulässig erscheine), so besteht der Vorgang in der Vereinigung von Wasserstoff mit Kohlensäureanhydrid und die bei demselben absorbirte Wärme ergiebt sich in ähnlicher Weise wie vorher $= w - a - t$ (w und t haben dieselbe Bedeutung wie oben; a bezeichnet die bei der Verbindung von Θ mit H entwickelte Wärme). Die Verbrennungswärme der Ameisensäure wird dann $w' = 2w - a - t$, und aus der Gleichung $w + a - t = 2w - a - t$ folgt $w = 2a$. Da die Verbrennungswärme (w) des Kohlenoxydes ($C\Theta$) nach

(1) Compt. rend. LIX, 814; Instit. 1864, 362; ausführl. Bull. soc. chim. [2] II, 419; Chem. Centr. 1865, 422. — (2) Jahresber. f. 1861, 430.

Ameisensäure.

Favre 67,3 W.T., die Verbrennungswärme (2a) des Wasserstoffs (H_2) nach Demselben 68,8 W.T. beträgt, so erscheint es zulässig, anzunehmen 1) dafs die Verbrennungswärme der Ameisensäure gleich ist der Verbrennungswärme des Kohlenoxydes, vermehrt um diejenige Wärmemenge, welche bei der Bildung der Ameisensäure gebunden wurde; 2) dafs die Wärmeabsorption in der Zersetzung des Wassers oder der Kohlensäure, welche zur Bildung der Ameisensäure beitragen, ihren Grund hat. — G. Fleury (1) findet in den vorliegenden Thatsachen ein Argument für die Ansicht, dafs bei der Bildung der Ameisensäure der Kohlenstoff sich vollständig vom Sauerstoff trennt. — Berthelot hat hierauf denselben Gegenstand eingehend erörtert. Er hebt zunächst (2) hervor, dafs die von Kolbe entdeckte Bildungsweise keineswegs ein einfacher Vorgang und mit der directen Synthese nicht vergleichbar ist, ferner dafs die für die Ameisensäure constatirte Anomalie sich bei der Essigsäure nicht zeigt und dafs sich folglich nicht durch „fingirte Formelgruppirungen", sondern nur durch das Experiment eine Einsicht in die Ursache der Erscheinung erreichen lasse. — In einer folgenden Mittheilung (3) bespricht Er nach allgemeineren Betrachtungen über die Bildung von Verbindungen und über den Zusammenhang zwischen den Verbrennungswärmen solcher Verbindungen, welche sich von einander ableiten lassen und identische Verbrennungsproducte liefern, die Zersetzung der Ameisensäure durch hohe Temperaturen. 1 Decigrm. Ameisensäure, welche in einer luftleer gemachten zugeschmolzenen Röhre von 40 CC. Capacität 8 Stunden lang auf 260° erhitzt wurde, zerfiel zu einem Dritttheil in Kohlenoxyd und Wasser; bei 25stündigem Erhitzen auf dieselbe Temperatur war die Zersetzung vollständig und ergab als Producte : Wasser,

(1) Compt. rend. LIX, 865. — (2) Compt. rend. LIX, 817; Instit 1864, 371; Chem. Centr. 1865, 417. — (3) Compt. rend. LIX, 861.

Ameisensäure.

Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff, die drei Gase zu ungefähr gleichen Volumen. Die Zersetzung der Ameisensäure kann folglich, ihrer Bildung entsprechend, in zweierlei Weise stattfinden : bei Ueberschufs von Säure in Wasser und Kohlenoxyd, die letzten Antheile in Wasserstoff und Kohlensäure (1). Auch in Bezug auf den Einflufs der Zeit findet Analogie statt, sofern Ameisensäuredampf beim Durchleiten durch ein auf 300° erhitztes Spiralrohr nicht merklich zersetzt wird. Durch die Mitwirkung eines fremden Körpers läfst sich die Zersetzung beschleunigen; Platinschwamm wirkt schon bei 170° schwach auf Ameisensäuredampf, bei 260° zersetzt er denselben zur Hälfte in Wasserstoff und Kohlensäure zu gleichen Volumen, und zwar wie Berthelot weiter (2) gefunden hat, unter Wärmeentwickelung. Disponirt man ein 50 CC. fassendes Kölbchen, welches 15 Grm. Platinschwamm enthält, in einem lufthaltenden Ballon von 250 CC., taucht den letzteren in ein zu erhitzendes Oelbad und leitet, sobald die Temperatur im ganzen Apparat constant geworden ist, den in einer Spiralröhre vorläufig auf etwa 260° erhitzten Ameisensäuredampf auf den Boden des kleinen Kolbens, so steigt die Temperatur in diesem sogleich und bleibt während der ganzen Dauer der Zersetzung eine höhere als in dem umgebenden Luft- und Oelbad (das im Kölbchen befestigte Thermometer zeigte in einem Versuch vor dem Zuleiten des Ameisensäuredampfs 264°, das im Oelbade angebrachte 267°; während der etwa 15 Minuten dauernden Zersetzung der Ameisensäure betrug die Temperatur im Kölbchen 274°, nachdem sie Anfangs noch höher gestiegen war; in einem zweiten etwas rascher ausgeführten Versuch betrug der Unterschied 14°; in beiden Versuchen wurde etwa die Hälfte der Säure

(1) Ein besonderer Versuch ergab, dafs Wasserstoff und Kohlensäure bei 260° nicht auf einander einwirken. — (2) Compt. rend. LIX, 901; Instit. 1864, 393.

zersetzt). Berthelot sieht erst in der Thatsache, dafs Ameisensäure sich unter Entwickelung von Wärme, also unter Leistung von positiver Arbeit, zersetzt, den Beweis dafür, dafs bei ihrer Bildung Wärmeabsorption, also negative Arbeit stattfinden mufs. Dafs Wärme absorbirt wird, ist somit aufser Zweifel; warum und wie sie absorbirt wird, bleibt dagegen eine offene Frage; Berthelot geht zwar in Betrachtungen hierüber ein, ohne jedoch eine Ansicht zu adoptiren. Er weist schliefslich darauf hin, dafs ähnliche Verhältnisse wie bei der Ameisensäure sich ohne Zweifel auch bei manchen anderen organischen Substanzen finden; es erscheint Ihm hiernach ungenau, die in Organismen entwickelte Wärme aus dem verbrauchten Sauerstoff und den Oxydationsproducten zu erschliefsen.

Formamid.

Lorin (1) hat gefunden, dafs das Formamid (2) auch durch Destillation des ameisens. Ammoniaks für sich erhalten werden kann. Dieses Salz beginnt bei 110° zu schmelzen und bei 140° zu sieden; es entwickelt gegen 150° Kohlenoxyd in mit der Temperatur steigender Menge und erst bei etwa 210° wenig Wasserstoff enthaltend. Die bis zu 180° übergehende Flüssigkeit riecht stark ammoniakalisch und enthält nur wenig Blausäure; zwischen 180 und 200° geht mehr Blausäure und auch Formamid über. Oberhalb 195° wird das (nun auch kohlens. Ammoniak enthaltende) Destillat gelb, später röthlich und syrupartig, während der braune Rückstand eine der Azulminsäure ähnliche huminartige Substanz enthält. Ueberläfst man die zwischen 160 und 200° übergegangenen Flüssigkeiten über Schwefelsäure sich selbst, bis keine erhebliche Gewichtsänderung mehr eintritt, so bleibt das Formamid als farblose Flüssigkeit zurück. Auch bei der

(1) Compt. rend. LIX, 51; Bull. soc. chim. [2] II, 207; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 255; J. pr. Chem. XCIV, 63; Chem. Centr. 1864, 1067. — (2) Jahresber. f. 1863, 319.

Formamid. Destillation einer Lösung von ameisens. Ammoniak in 4 bis 5 Th. Wasser bildet sich etwas Formamid. — In einer weiteren Mittheilung zeigt Lorin (1), dafs sich das Formamid auch durch Erhitzen von 1 Aeq. ameisens. Natron mit 1 Aeq. Salmiak (wobei gleichzeitig auf 100 Grm. ameisens. Salz 12 Liter Kohlenoxyd entstehen) gewinnen läfst. Wendet man statt des Natronsalzes ameisens. Kalk an, so erfolgt die Zersetzung erst in höherer Temperatur und es bilden sich, neben weniger Formamid und einem (auf 2 Vol. Kohlenoxyd 3 Vol. Wasserstoff und Spuren von Kohlenwasserstoffen enthaltenden) Gas, auch Blausäure und kohlens. Ammoniak. Mischt man ameisens. Ammoniak und Chlorcalcium, so entsteht eine Verbindung beider Salze, welche auch bei längerem Erhitzen auf 280° neben Blausäure und kohlens. Ammoniak nur eine geringe Menge von Kohlenoxyd und wahrscheinlich auch Spuren von Formamid liefert. So wie endlich, nach Gerhardt's Beobachtung, durch Zersetzung des oxals. Anilins neben Oxanilid Formanilid entsteht, so findet sich auch, nach Lorin, in den oberhalb 130° übergehenden Destillationsproducten des neutralen oder sauren oxals. Ammoniaks etwas Formamid.

Essigsäure. Untersuchungen von Ch. Blondeau (2) über die Bildung der Essigsäure liegen bis jetzt nur in kurzem Auszug vor. Blondeau ist der Ansicht, dafs diese Säure auf sehr verschiedene Weise entstehen kann; Er unterscheidet insbesondere ihre Bildung durch Gährung von jener durch Oxydation. Die erstere findet, wie es scheint jedoch nur unter besonderen Bedingungen, bei der Einwirkung gewisser Proteïnsubstanzen (Käsestoff) auf Lösungen von Zucker oder von solchen Kohlehydraten, welche in Zucker übergehen können, statt; sie ist von einer reichlichen Mycoderma-Vegetation begleitet und durch

(1) Compt. rend. LIX, 788: Chem. News X, 291; Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 28. — (2) Compt. rend. LVII, 953; J. pr. Chem. XCIII, 14.

Essigsäure.

dieselbe veranlaſst. Denselben Ursprung hat auch die bei der Stärkefabrikation so massenhaft auftretende Essigsäure. Blondeau bezeichnet diesen Vorgang, der nur in einer molecularen Umwandlung, ohne Aenderung der Zusammensetzung besteht, als Essiggährung. Wesentlich verschieden von dieser ist die Bildung der Essigsäure durch Oxydation unter dem Einfluſs von Mycodermen. Letztere wirken nach Blondeau nur dann oxydirend, wenn sie eine Membran gebildet haben, und ihre Wirksamkeit ist nicht ein besonderer physiologischer Act, sondern sie beruht auf einer mit dieser Membranenform verbundenen und der des Platinschwammes ähnlichen Fähigkeit, Sauerstoff zu condensiren, welche anderen Membranen, insbesondere den aus Cellulose bestehenden (dünnen Holzspänen z. B.) ganz in derselben Weise zukomme. Blondeau hält diese Membranen für wesentlich betheiligt bei dem Athmungsproceſs der Pflanzen und Thiere, wie bei der Verwesung; auch erwartet Er von der Anwendung derselben als Hülfsmittel bei Oxydationen wichtige Resultate.

Mono- und Dichloressigsäure.

H. Müller (1) bereitet Mono- und Dichloressigsäure nach dem schon in Jahresber. für 1862, 414 angedeuteten Verfahren durch Behandlung von siedender Essigsäure mit Chlor bei Gegenwart von Jod. Es ist zweckmäſsig, wie auch Maumené (vgl. S. 315) fand, die concentrirte Essigsäure hierzu mit etwas Wasser (bis zu dem spec. Gew. 1,065) zu verdünnen. Man erhitzt $^1/_2$ Liter der Essigsäure mit 40 bis 60 Grm. Jod in einer Kolbenretorte mit langem, aufrecht stehendem Hals zum Sieden und leitet durch ein in die Flüssigkeit tauchendes Rohr einen mäſsigen trockenen Chlorstrom zu; durch ein Seitenrohr entweicht nur salzs. Gas, während die in dem langen Hals

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 398; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 156; J. pr. Chem. XCIV, 277; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 476; Chem. Centr. 1865, 827; Bull. soc. chim. [2] II, 126.

Mono und Dichloressigsäure.

verdichteten Dämpfe wieder zurückfliefsen. Eine kräftige Einwirkung des Chlors findet erst dann statt, wenn das Jod in Perchlorid verwandelt ist; ist der Chlorstrom zu langsam, so sublimirt freies Jod, das bei beschleunigtem Chlorstrom als Einfach-Chlorjod zurückfliefst, sich nun in Perchlorid verwandelt und somit die Wirkung auf die Säure einleitet. Nach mehrtägigem Zuleiten des Chlors erhält man die Flüssigkeit noch eine Zeit lang im Sieden, bis zum Auftreten von Joddämpfen, läfst dann erkalten und destillirt die abgegossene Flüssigkeit. Der unterhalb 180° übergehende (das meiste Jod und die unveränderte Essigsäure enthaltende) Antheil wird von Neuem der Einwirkung des Chlors unterworfen; das zwischen 180 und 188° übergehende Destillat krystallisirt beim Erkalten und liefert durch wiederholte Destillation und Krystallisation reine Monochloressigsäure. Die hierbei auftretenden Joddämpfe rühren von etwas Jodessigsäure her, welche sich stets in gewisser Menge erzeugt, aber durch wiederholte Destillation oder durch Behandlung mit einer kleinen Quantität concentrirter Jodwasserstoffsäure entfernt werden kann. Der oberhalb 188° siedende (und nur in günstigen Fällen bei mindestens 60 stündiger Wirkung so viel wie die Monchloressigsäure betragende) Theil des Products besteht hauptsächlich aus Dichloressigsäure, welche, nach der Entfernung von etwas Jodessigsäure auf dem oben angedeuteten Wege, durch fractionirte Destillation zu reinigen ist. Die Dichloressigsäure siedet constant bei 195°; sie ist sehr ätzend, stöfst (erhitzt) erstickende Dämpfe aus und erstarrt nicht in der Kälte. Durch Wasser scheint sie leicht unter Bildung von Salzsäure zersetzt zu werden. Die Salze sind in Wasser meist leicht löslich; die der Alkalien krystallisiren nur schwierig; das Bleisalz ist amorph, löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol; das undeutlich krystallisirende Silbersalz zersetzt sich in wässeriger Lösung unter Abscheidung von metallischem Silber und Chlorsilber. Dichloressigs. Aethyl ist ein schweres

Mono- und Dichloressigsäure.

bei 156° siedendes, durch Wasser und Alkalien zersetzbares Liquidum; die entsprechende Methylverbindung hat ähnliche Eigenschaften und ebenfalls aromatischen Geruch und süfsen Geschmack. — Der zwischen 195 bis 210° siedende Antheil der rohen Chloressigsäure scheint Trichloressigsäure zu enthalten.

Nach E. J. Maumené (1) bildet sich die Dichloressigsäure sehr leicht, wenn man in grofsen Flaschen trockenes Chlor (5 Aeq.) auf (3 Aeq.) reine Monochloressigsäure (2) 24 Stunden lang einwirken läfst. Erwärmt man das sehr ätzende Product zur Entfernung der Salzsäure im Wasserbad und destillirt es alsdann unter Vermeidung von Korken, so erhält man in dem zuletzt übergehenden Product die reine Säure. Die *Dichloressigsäure*, $C_4H_2Cl_2O_4$, ist flüssig, von dem spec. Gew. 1,5216 bei 15° und dem Siedepunkt gegen 195°; sie krystallisirt in verzerrten rhomboëdrischen Tafeln. Das Silbersalz, $C_4HCl_2AgO_4$, bildet sich durch Digeriren der Säure mit in Wasser vertheiltem Silberoxyd bei 40° als schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, der in der Wärme, ähnlich wie das trichloressigs. Salz, sehr leicht in Chloressigsäure, Salzsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Chlorsilber zerfällt. Erwärmt man die Lösung auf 75 bis 80° mit Silberoxyd, so entwickelt sich entsprechend der Gleichung $C_4HCl_2AgO_4 + 3\,AgO = C_2O_4 + C_2O_2 + 2\,AgCl + 2\,Ag + HO$ ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd zu gleichen Volumen. — Für die Bildung der Trichloressigsäure giebt Maumené, als den von Dumas beobachteten Producten entsprechend, die Gleichung :

(1) Bull. soc. chim. [2] I, 417; im Ausz. Compt. rend. LIX, 84; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 154; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 488; J. pr. Chem. XCIII, 190; Chem. Centr. 1864, 982. — (2) Die Monochloressigsäure bildet sich nach Maumené weit leichter, wenn man der mit Chlor zu behandelnden Säure etwas Wasser zusetzt. Sie schmilzt, wie Er fand, unterhalb 46°, wahrscheinlich nahe bei 80°.

Mono- und Dichloressigsäure.

Essig-säure		Trichloressig-säure	Oxal-säure		Chloro-form	
$4\,C_4H_4O_4 + 21\,Cl$	=	$2\,C_4HCl_3O_4$	$+\,C_2HO_4$	$+\,12\,HCl$	$+\,C_2HCl_3$	$+\,4\,CO.$

Das Chloroform geht durch weitere Wirkung des Chlors theilweise in den Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 über.

E. Fischer und A. Geuther (1) fanden, dafs beim 12 bis 18stündigen Erhitzen von Einfach-Chlorkohlenstoff, Ɵ_2Cl_4, mit Natriumalkoholat auf 100 bis 120° neben in Wasser löslichen auch ölartige, in Wasser unlösliche Producte gebildet werden. Der durch Wasser abscheidbare ölförmige Theil bestand im Wesentlichen aus *dichloressigs. Aethyl*, $\text{Ɵ}_2HCl_2(\text{Ɵ}_2H_5)\Theta_2$ (Siedep. 153°, spec. Gew. 1,29), neben wenig eines bei 205° siedenden, unten (S. 317) nochmals erwähnten Körpers; das im Wasser lösliche Product erwies sich als äthylglyoxyls. Natron, $\text{Ɵ}_6H_{11}Na\Theta_4$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° zerfiel das so gewonnene dichloressigs. Aethyl in Glyoxylsäure, $\text{Ɵ}_2H_4\Theta_4$, Salzsäure und Alkohol; beim Aufbewahren entstand neben letzteren Oxalsäure. — Das schwer krystallisirbare, zerfliefsliche äthylglyoxyls. Natron war durch kein Metallsalz fällbar und die durch stärkere Säuren daraus abgeschiedene ölartige, leicht zersetzbare Säure lieferte ein amorphes, ebenfalls zerfliefsliches Barytsalz, dessen Barytgehalt der Formel $\text{Ɵ}_6H_{11}Ba\Theta_4$ entsprach. Beim Kochen mit Salzsäure entstand aus dem Natronsalz neben Chlornatrium und Alkohol ölartige, in Wasser lösliche Glyoxylsäure :

$$\text{Ɵ}_6H_{12}\Theta_4 + 2\,H_2\Theta = \text{Ɵ}_2H_4\Theta_4 + 2\,\text{Ɵ}_2H_6\Theta.$$

In einer weiteren Mittheilung zeigt Geuther (2), dafs das bei 153° siedende Product der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Einfach-Chlorkohlenstoff, neben dichloressigs. Aethyl eine geringe Menge eines bei derselben Temperatur siedenden ölartigen Körpers enthält, der nach seiner Zusammensetzung mit der Formel $\text{Ɵ}_4H_5Cl_3\Theta$ als

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 47; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 269. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 167.

Mono- und Dichloressigsäure.

das Chlorür des dichloressigs. Aethyls oder als Dichloracetylchlorür zu betrachten ist, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Aethyl vertreten ist :

Dichloracetylchlorür	Dichloracetyläthylchlorür
C_2HCl_2O, Cl	$C_2(C_2H_5)Cl_2O, Cl.$

Schüttelt man das oben erwähnte, bei 153° siedende Product mit überschüssiger Kalilauge, so löst sich nach und nach das dichloressigs. Aethyl unter Bildung von Chlorkalium, oxals. Kali und dichloressigs. Kali (1), während das *Dichloracetyläthylchlorür* ungelöst bleibt. Dasselbe besitzt einen eigenthümlichen, kratzend ätherischen Geruch; es siedet bei 152 bis 153°, bleibt an trockener Luft wie in Berührung mit Kali, Ammoniak oder Wasser unverändert, wird aber an feuchter Luft leicht unter Bildung von Oxalsäure und Salzsäure zersetzt. Beim Erhitzen mit Wasser löst es sich allmälig, indem wie aus dem dichloressigs. Aethyl (neben Spuren von Oxalsäure) Glyoxylsäure, Alkohol und Salzsäure entstehen :

Dichloracetyläthylchlorür — Glyoxylsäure — Alkohol

$$C_2(C_2H_5)Cl_2O, Cl + 4\,H_2O = C_2H_4O_4 + C_2H_6O + 3\,HCl.$$

Durch Behandlung des dichloressigs. Aethyls mit ammoniakhaltigem Alkohol bildet sich (neben Oxamid und bei Anwendung von wässerigem Ammoniak auch neben zerfließlichem dichloressigs. Ammoniak) *Dichloracetamid*, $C_2H_3Cl_2NO$, welches in grofsen rhombischen Säulen krystallisirt, bei 94°,5 schmilzt, schon bei 100° langsam sublimirt und sich auch mit den Dämpfen des siedenden Wassers verflüchtigt. — Das S. 316 erwähnte, bei 205° siedende Product der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Einfach-Chlorkohlenstoff zerfällt beim Schütteln mit wässerigem Ammoniak in (wahrscheinlich von beigemengtem oxals. Aethyl abstammendes) Oxamid und in

(1) Das dichloressigs. Kali, $C_2HCl_2KO_2$, krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in weifsen Nadeln, deren Lösung in der Siedehitze mit salpeters. Silber Chlorsilber abscheidet.

einen ölartigen, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser fällbaren, terpentinähnlich riechenden Körper von dem Siedepunkt 205° und der nicht weiter controlirten Formel $C_8H_{16}Cl_2O_3$.

Einige Versuche Erlenmeyer's (1) über die Einwirkung von Kalium, Natrium oder Natriumamalgam auf monochloressigs. Aethyl ergaben, dafs hierbei ohne wesentliche Gasentwickelung, neben Chlornatrium und einer in Wasser unlöslichen, braunen humusartigen Substanz, ein in Wasser und Weingeist löslicher, syrupartiger Körper gebildet wird, welcher Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali reducirt.

Jodessigsäure.

Jodessigsäure zerfällt, nach Kekulé (2), mit concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte in freiwerdendes Jod und in Essigsäure :

$$\underset{\text{Jodessigsäure}}{C_2H_3JO_2} + HJ = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + J_2.$$

Jodpropionsäure, wie sie durch Einwirkung von Zweifach-Jodphosphor auf Glycerinsäure erhalten wird, zersetzt sich mit rauchender Jodwasserstoffsäure erst bei 180° in Jod und Propionsäure.

Cyanessigsäure. (Malonsäure.)

Nach einer vorläufigen Mittheilung von H. Kolbe (3) einerseits und von H. Müller (4) anderseits verwandelt sich monochloressigs. Aethyl beim Kochen mit wässerigem Cyankalium in Cyanessigsäure, $C_4H_3(C_2N)O_4$, oder cyanessigs. Aethyl, welche dann durch Einwirkung von starker Kalilauge unter Ammoniakentwickelung in Malonsäure,

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 346. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 221; Chem. Soc. J. [2] II, 203; Ann. ch. phys. [4] II, 477; Bull. soc. chim. [2] II, 365. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 348; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 117; J. pr. Chem. XCI, 383; Chem. Soc. J. [2] II, 109; Chem. News IX, 105; Ann. ch. phys. [4] III, 463; Bull. soc. chim. [2] II, 379. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 350; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 146; Chem. Centr. 1864, 1044; Chem. Soc. J. [2] II, 109; Chem. News IX, 105; Bull. soc. chim. [2] I, 167.

$C_6H_4O_8$, übergehen. — Müller (1) giebt ferner an, dafs bei der Einwirkung des Cyankaliums auf Chloressigäther eine kleine Menge eines rothen, krystallisirbaren, den Rosanilinsalzen sehr ähnlichen Nebenproducts sich erzeuge. — A. Geuther (2) hat Seine Ansicht über die wahrscheinliche Natur der aus Monocyansäuren durch Alkalien entstehenden Säuren dargelegt.

Chloracetylchlorür.

Monochloracetylchlorür, G_2H_2ClO, Cl, erhält man, nach P. de Wilde (3), durch tropfenweises Zufliefsenlassen von Phosphorchlorür zu auf 100° erhitzter Monochloressigsäure und Rectification des bei 105° aufgefangenen Destillats. Es entsteht nach der Gleichung :

$$3\left(\left.\begin{matrix}G_2H_2ClO\\H\end{matrix}\right\}O\right) + PCl_3 = \left.\begin{matrix}P\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\,(G_2H_2ClO, Cl).$$

Bromacetylchlorür und Chloracetylbromür.

In ganz analoger Weise bildet sich, nach demselben Chemiker (4), das bei 127° siedende *Monobromacetylchlorür*, G_2H_2BrO, Cl. Es ist eine farblose, schwach rauchende, stechend riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,908 bei 9°. Bei langsamem Zutritt von Wasserdampf verwandelt sie sich in ein krystallinisches Gemenge von Monochloressigsäure (Siedep. 180°) und Monobromessigsäure (Siedep. 208°) nach den Gleichungen : $G_2H_2BrO, Cl + H_2O = G_2H_3BrO_2 + HCl$ und $G_2H_2BrO, Cl + H_2O = G_2H_3ClO_2 + HBr$. — Mischt man ein Gemenge von 94 Th. Monochloressigsäure und 15 Th. amorphem Phosphor tropfenweise mit 160 Th. Brom, so entwickelt sich unter heftiger Einwirkung Bromwasserstoff und bei der Destillation erhält

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 382; Bull. soc. chim. [2] II, 378. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 495. — (3) Aus dem Bull. de l'acad. royale de Belgique [2] XVI, Nr. 12 in Ann. Ch. Pharm. CXXX, 372; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 435; Chem. Centr. 1865, 142; Bull. soc. chim. [2] I, 423; Instit. 1864, 46. — (4) Bull. de l'acad. royale de Belgique [2] XVII, Nr. 3; Bull. soc. chim. [2] I, 424, 431; Instit. 1864, 253; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 171; Chem. Centr. 1865, 143.

Bromacetylchlorür und Chloracetylbromür.

man *Monochloracetylbromür*, C_2H_2ClO, Br, während phosphorige Säure im Rückstand bleibt.

$$3\left(\begin{matrix}C_2H_2ClO\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 2\,PBr_3 = 3\,(C_2H_2ClO, Br) + 3\,HBr + P_2O_3.$$

Das Monochloracetylbromür ist eine farblose, nach einigen Tagen gelblich werdende, an der Luft rauchende und ebenfalls die Augen angreifende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 127° und dem spec. Gew. 1,913 bei 9°. In Berührung mit Wasser zerfällt es langsam, indem neben Bromwasserstoff lediglich Monochloressigsäure entsteht. Beide Körper zeigen demnach, bei gleicher Zusammensetzung, demselben Siedepunkt und nahezu demselben spec. Gew., in ihrem Verhalten gegen Wasser eine Verschiedenheit, welche auf eine gröfsere Beweglichkeit des durch die entsprechende Phosphorverbindung eingeführten Chlors oder Broms deutet. — H. Gal (1) hat, anschliefsend an Seine frühere Mittheilung (2), in derselben Weise wie de Wilde die nämlichen Acetylverbindungen dargestellt. Er fand, dafs das Monochloracetylchlorür durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Monochloressigsäure gebildet wird, dafs aber das gleichzeitig entstehende und bei derselben Temperatur siedende Phosphoroxychlorür die Abscheidung verhindert. Leicht gelingt die Darstellung bei Anwendung von Phosphorchlorür, für dessen Umsetzung mit Monochloressigsäure Er die Gleichung: $3\,C_2H_3ClO_2 + 2\,PCl_3 + 3\,(C_2H_2ClO, Cl) + 3\,HCl + P_2O_3$ giebt. Das so gewonnene Monochloracetylchlorür siedet nach Gal bei 110°; es wird an der Luft braun und zerfällt mit siedender Kalilauge in Glycolsäure, mit Wasser in Salzsäure und in Monochloressigsäure und mit Alkohol in monochloressigs. Aethyl. — Erhitzt man 1 Aeq. Acetyl-

(1) Bull. soc. chim. [2] I, 428; Compt. rend. LVIII, 1008; Instit. 1864, 192; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 177; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 364; J. pr. Chem. XCIV, 248; Chem. Centr. 1864, 900. — (2) Jahresber. f. 1863, 321.

Bromacetylchlorür und Chloracetylbromür.

chlorür mit 2 Aeq. Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so bildet sich neben Salzsäure das (schon beschriebene, bei 149° siedende) Monobromacetylbromür. Destillirt man dagegen 2 Aeq. Monobromessigsäure mit 2 Aeq. Phosphorchlorür, so geht das bei 133 bis 135° siedende Monobromacetylchlorür, C_2H_2BrO, Cl, als farblose, nach und nach röthlich werdende, rauchende Flüssigkeit über. Es verwandelt sich an feuchter Luft unter Entwickelung von Salzsäure in Krystalle von Monobromessigsäure; mit Alkohol erzeugt es monobromessigs. Aethyl. — Das isomere Monochloracetylbromür, C_2H_2ClO, Br, erhielt Gal ebenfalls durch Zufliefsenlassen von 6 Aeq. Brom zu einer Mischung von 3 Aeq. Monochloressigsäure und 2 Aeq. amorphem Phosphor. Es hat denselben Siedepunkt und dieselben physikalischen Eigenschaften wie das Monobromacetylchlorür, verwandelt sich aber an feuchter Luft in Bromwasserstoff und Monochloressigsäure, mit Alkohol in monochloressigs. Aethyl. Die Angaben beider Chemiker differiren in den Siedepunkten und in dem Verhalten des Monobromacetylchlorürs gegen Wasser.

Bromacetylbromür.

A. Naumann (1) hat in analoger Weise wie früher Hübner (2) und wie Gal (3), jedoch mit Anwendung von Chloracetyl, das Monobromacetylbromür dargestellt. Erwärmt man gleiche Molecüle Brom (120 Th.) und Chloracetyl (64 Th.) in einer mit aufwärts gerichtetem Kühlapparat verbundenen Retorte auf 100°, so verläuft die Einwirkung vorzugsweise nach der Gleichung : $C_2H_3O, Cl + Br_2 = C_2H_2BrO, Br + HCl$. Durch mehrmalige Rectification der in der Retorte bleibenden rothen Flüssigkeit und Auffangen des oberhalb 148° siedenden Antheils erhält man das Monobromacetylbromür als anfangs farbloses, bald

(1) Ueber die Einwirkung von Brom auf Acetylchlorid, Inauguraldissertation, Giefsen 1864; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 257; Chem. Centr. 1864, 625; Bull. soc. chim. [2] I, 464. — (2) Jahresber. f. 1862, 242. — (3) Jahresber. f. 1863, 321.

Bromacetylbromür. gelb bis roth sich färbendes Liquidum von dem Siedepunkt 149 bis 150° und dem spec. Gew. 2,317 bei 21°,5. Es raucht stark an der Luft, greift die Schleimhäute der Nase und der Bronchien heftig an, bewirkt Entzündung der Epidermis und mischt sich mit wasserfreiem Aether in allen Verhältnissen. Der unter 148° siedende Theil enthält etwas Monobromacetylchlorür, etwa $^1/_6$ des Gesammtproducts betragend. Mit Alkohol zerfällt das Monobromacetylbromür unter Bildung von bromessigs. Aethyl, $G_2H_2Br(G_2H_5)\Theta_2$; mit Wasser entsteht Bromessigsäure, die beim Verdampfen als krystallinische Masse zurückbleibt; das daraus erhaltene Bleisalz, $G_2H_2BrPb\Theta_2$, krystallisirt, wenn rein, nicht in Nadeln, wie Perkin und Duppa (1) angeben, sondern in weifsen glänzenden Blättchen und zersetzt sich beim längeren Kochen der wässerigen Lösung unter Bildung von Bromblei und glycols. Salz. Neutralisirt man Bromessigsäure mit kohlens. Natron, so bleibt nach dem Verdampfen eine Salzmasse, die neben wenig bromessigs. Natron Bromnatrium und Glycolsäure enthält. Destillirt man gleiche Molecüle Monobromacetylbromür und trockenes essigs. Natron, so geht bis zu 160° vorzugsweise Essigsäureanhydrid, und zwischen 178 und 195° eine Flüssigkeit über, deren Bromgehalt dem des Bromessigsäureanhydrids, $G_4H_5Br\Theta_3$, entspricht; über 200° destillirt, als Zersetzungsproduct des letzteren, Bromessigsäure. Bei Anwendung von 1 Mol. Monobromacetylbromür und 2 Mol. essigs. Natron (gleiche Gewichte) erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung: $G_2H_2Br\Theta, Br + 2\,G_2H_3Na\Theta_2 = G_2H_2\Theta_2 + G_4H_6\Theta_3 + 2\,NaBr$, sofern neben Bromnatrium Glycolid und Essigsäureanhydrid entstehen. Die Anwesenheit des Glycolids in dem auf 150 bis 160° erhitzten Product der Einwirkung wurde durch Umwandlung in glycols. Salze dargethan. Das daraus gewonnene *gly-*

(1) Jahresber. f. 1858, 284.

Bromacetylbromür.

cols. Silber hat die auch von Drechsel (1) gefundene Formel $2\,C_2H_3AgO_3, H_2O$. Es setzt sich aus sehr verdünnter Lösung in wohl ausgebildeten Krystallen ab, die nach A. Knop's Messung dem monoklinometrischen System angehören. Es sind Combinationen von $\infty P . P\infty . (P\infty) . 0P$, mit dem Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = a : b : c = 0,6266 : 1 : 1,7727, und dem Winkel (L) der Klinodiagonale mit der Hauptaxe = 56°,6′. Neigung von $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 74°,6′; $(P\infty) : (P\infty)$ daselbst = 45°,48′; $0P : \infty P$ = 110°,0′ und 70°,0′; $0P : P\infty$ = 90°,0′. Bezüglich einer anderen Betrachtungsweise der Krystalle und ihrer ausführlicheren Beschreibung verweisen wir auf die Abhandlung. — H. Hübner (2), welcher, wie oben erwähnt, das Monobromacetylbromür schon früher aus Chloracetyl erhalten hatte, erhitzt zur Darstellung dieser Verbindung Acetylbromür (wie es durch längeres Sieden von 1 Aeq. Phosphorbromür mit 3 Aeq. Eisessig als wasserklare bei 81° siedende Flüssigkeit gewonnen wird) mit der erforderlichen Menge getrockneten Broms 2 bis 4 Stunden auf 120 bis 140°. Es ist ein dickes hellgelbes, bei 149 bis 150° siedendes Liquidum, welches erst bei anfangender Verkohlung Bromwasserstoff entwickelt und durch Natrium selbst in der Wärme nicht zerlegt wird. Es verursacht bei längerer Berührung mit der Haut tiefe Wunden und der Dampf zerstört Kork und Caoutchouc fast augenblicklich.

Cyanacetylbromür und Bromacetylcyanür.

H. Hübner (3) hat ferner auch das von Ihm schon früher (4) erwähnte *Cyanacetylbromür*, $C_2H_2(CN)O, Br$, so wie das *Bromacetylcyanür*, C_2H_2BrO, CN, näher untersucht. Beide Körper bilden sich beim einstündigen Erhitzen von

(1) Jahresber. f. 1863, 358. — (2) In der unter (3) angef. Abhandlung. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 66; im Ausz. Ann. ch. phys. [4] III, 461; Bull. soc. chim. [2] III, 187. — (4) Jahresber. f. 1862, 248.

Cyanacetylbromür und Bromacetylcyanür.

Cyansilber mit einer Mischung von Bromacetylbromür und Chloroform im Wasserbad. Der heifse ätherische Auszug des gebildeten Bromsilbers setzt zuerst lange, sehr schwer lösliche Nadeln der erstgenannten Verbindung und viel später grofse, durchsichtige Tafeln des Bromacetylcyanürs ab. Das schwerlösliche Cyanacetylbromür krystallisirt aus siedendem Chloroform oder Aether in Nadeln, aus einer Mischung von Chloroform und Eisessig dagegen in kleinen Würfeln. Durch Zersetzung mit Wasser oder Kali liefert es keine Blausäure, sondern neben Bromammonium (oder Ammoniak und Bromkalium) die aus Chloressigäther und Cyankalium entstehenden Säuren (vgl. S. 318). Das in Aether, Weingeist und Chloroform leicht lösliche, in Wasser unlösliche Bromacetylcyanür krystallisirt, nach Strüver's Bestimmung, in dem monoklinometrischen System angehörenden Formen. Es schmilzt bei 77 bis 79°, bleibt bei 20° noch flüssig, ohne bei Berührung mit einem Krystall sogleich zu erstarren. Es zersetzt sich leicht an feuchter Luft und liefert, mit Alkalien, Wasser oder Alkohol gekocht, neben Blausäure Bromessigsäure (oder Bromessigäther).

Acetonitrilbromür.

Erwärmt man, nach Engler (1), Acetonitril mit 3 Th. Brom in zugeschmolzenen Röhren einige Tage auf 100°, so bildet sich, neben wenig Bromwasserstoff, als Hauptproduct *Acetonitrilbromür*, C_2H_3, N, Br_2, als gelbliche krystallinische, an der Luft rauchende und zerfliefsende Masse. Bei vorsichtigem Erwärmen sublimirt es bei 65°, rasch erhitzt zerfällt es unter Abscheidung von Kohle und Bildung einer bei 100° siedenden Flüssigkeit.

Monosulfacetsäure.

Chloracetamid, C_2H_4ClNO, wie es durch Behandlung von monochloressigs. Aethyl mit Ammoniak erhalten

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 124; J. pr. Chem. XCIV, 64; Chem. Centr. 1864, 623; Bull. soc. chim. [2] I, 366.

Monosulf-acetsäure.

wird (1), zersetzt sich nach E. Schulze (2) bei der Einwirkung von Einfach-Schwefelammonium unter Bildung von Salmiak und *Sulfacetamid* :

$$\underset{\text{Chloracetamid}}{2\,C_2H_4ClNO} + (NH_4)_2S = \underset{\text{Sulfacetamid}}{C_4H_8N_2SO_2} + \underset{\text{Salmiak}}{2\,NH_4Cl}.$$

Man vermischt die concentrirte Lösung des Chloracetamids in absolutem Alkohol nach und nach mit alkoholischem Schwefelammonium, so lange der Geruch des letzteren noch verschwindet, und reinigt die ausgeschiedene Krystallmasse durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser. Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine alkoholische, mit Ammoniak versetzte Lösung von Chloracetamid, so bildet sich weniger Sulfacetamid, und es bleibt eine in Prismen krystallisirende Verbindung in der Mutterlauge, die nach ihrem Schwefelgehalt (35,1 pC.) vielleicht das Amid der Sulfoglycolsäure, $C_4H_{10}N_2S_2O_3$, ist. Das Sulfacetamid bildet kleine, meist weifse oder porcellanartige Krystalle (Quadratoctaëder), welche beim Erhitzen schmelzen und dann unter Entwickelung des Geruchs nach Schwefelammonium sich zersetzen. — *Monosulfacetsäure*, $C_4H_6SO_4$, erhält man durch Kochen des Sulfacetamids mit Barytwasser, so lange sich noch Ammoniak entwickelt, Fällen des beim Verdampfen krystallisirenden Barytsalzes mit essigs. Blei und Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Sie krystallisirt in grofsen, luftbeständigen, dünnen Tafeln, welche (mit Winkeln von 105 und $127^1/_2{}^0$) dem rhombischen System angehören, bei 129° schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sich völlig verflüchtigen und sich in 2,37 Th. Wasser von 18°, sowie auch in Alkohol lösen. Die wässerige Lösung wird durch Blei- und Silbersalze gefällt. Die Salze sind meist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und leicht

(1) Jahresber. f. 1857, 346. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 288, 470; Zeitschr. Chem. 1865, 78.

Monosulfacetsäure.

krystallisirbar. Das neutrale Kalisalz bildet breite farblose Prismen, welche bei 120° 1 Mol. Wasser verlieren; das saure Kalisalz ist schwerer löslich, luftbeständig und wasserfrei. Das in grofsen zerfliefslichen Prismen krystallisirende Ammoniaksalz bildet sich auch neben Salmiak bei der Behandlung von monochloressigs. Ammoniak mit alkoholischem Schwefelammonium. Das Barytsalz, $C_4H_4Ba_2SO_4$, bildet schwer lösliche Krystallkrusten; das neutrale Bleisalz, $C_4H_4Pb_2SO_4$, ist krystallinisch, in heifsem Wasser wie in verdünnter Salpetersäure löslich; ein basisches Bleisalz, $C_4H_4Pb_2SO_4 + Pb_2O$, bildet sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig in der Siedehitze. Das Zinksalz krystallisirt (mit 4 Mol. Wasser) in schwerlöslichen rhombischen Tafeln; das Silbersalz ist ein flockiger Niederschlag. *Monosulfacets. Aethyl*, $C_4H_4(C_2H_5)_2SO_4$, wird durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure erhalten und ist eine farblose, in Wasser unlösliche, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit, welche zwischen 240 und 250° gröfstentheils unzersetzt destillirt und mit alkoholischem Ammoniak Monosulfacetamid liefert. Dieser Aether scheint auch bei der Behandlung von monochloressigs. Aethyl und Schwefelammonium zu entstehen. — Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Monosulfacetsäure bildet sich ein farbloses, nicht rein zu erhaltendes Chlorid, welches mit Alkohol ein in Wasser unlösliches, schwefelhaltiges Oel liefert, das mit monosulfacets. Aethyl nicht identisch zu sein scheint, sofern es mit Ammoniak unter Bildung von Schwefelammonium sich zersetzt.

Acetschwefelsäure.

Acetschwefelsäure, $C_4H_4SO_5$, entsteht nach H. Kämmerer und L. Carius (1) analog der Benzoschwefelsäure (vgl. S. 347) durch Erhitzen von 1 Mol. (mit Glaspulver gemengtem) schwefels. Silber mit 2 Mol. Acetyl-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 165; Chem. Centr. 1865, 83.

chlorür auf 120° und Behandeln der Masse mit Wasser. Die aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene und im luftverdünnten Raum verdampfte Säure ist eine zähe, beim Kochen der wässerigen Lösung allmälig in Schwefelsäure und Essigsäure zerfallende Flüssigkeit. Sie unterscheidet sich von der isomeren glycolschwefligen Säure darin, daſs sie bei der Behandlung mit Phosphorsuperchlorid zuerst das (bei 150° siedende, mit Wasser in Salzsäure und Acetschwefelsäure zerfallende) Chlorid, $Ɵ_2H_2SƟ_3Cl_2$, und dann als Endproduct neben Chloracetylchlorür (1) Chlorsulfuryl liefert :

Acetschwefelsäure.

$$\underset{\text{Acetschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}SƟ_2\\Ɵ_2H_2\\H_2\end{matrix}\right\}Ɵ_3} + 2\,PCl_5 = \underset{\text{Chlorid}}{\left.\begin{matrix}SƟ_2\\C_2H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Ɵ\\Cl_2\end{matrix}} + PƟCl_3 + 2\,HCl.$$

$$\underset{\text{Chlorid}}{\left.\begin{matrix}SƟ_2\\Ɵ_2H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Ɵ\\Cl_2\end{matrix}} + PCl_5 = \underset{\text{Chlorsulfuryl}}{SƟ_2Cl_2} + \underset{\text{Chloracetylchlorür}}{Ɵ_2H_2ClƟ, Cl} + PCl_3.$$

Acetschwefels. Kali, $Ɵ_2H_2K_2SO_5 + H_2Ɵ$, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in Nadeln und kurzen Prismen; das Barytsalz, $Ɵ_2H_2Ba_2SƟ_5 + H_2Ɵ$, ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt in harten geraden rhombischen Säulen.

Acetphosphorsäure.

Behandelt man, nach H. Kämmerer und L. Carius (2), phosphors. Silber unter Abkühlung mit Acetylchlorür und behandelt dann die Masse mit Wasser, so löst sich neben Phosphorsäure und Wasser *Acetphosphorsäure* (wahrscheinlich Diacetphosphorsäure, $PƟ(Ɵ_2H_3Ɵ)_2H_3, Ɵ_4$), welche durch Neutralisiren des verdampften Filtrats mit kohlens. Kalk und Kalkhydrat, Fällen mit essigs. Blei und Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff als

(1) Durch überschüssiges Phosphorsuperchlorid entsteht aus dem Chloracetylchlorür eine farblose, durch Kalilauge nicht zersetzbare, aber bei 150° mit Wasser in Salzsäure und Monochloressigsäure zerfallende Flüssigkeit, wahrscheinlich $Ɵ_2H_2Cl_4$. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 170; Chem. Centr. 1865, 84.

zähe, beim Kochen der Lösung in Phosphorsäure und Essigsäure zerfallende Flüssigkeit erhalten wird. Das (wie auch das Barytsalz) in Wasser leicht lösliche Kalksalz, $G_4H_7Ca_2P\Theta_7 + 3\,H_2\Theta$, krystallisirt in luftbeständigen, strahlig vereinigten Nadeln und Säulen.

Acetopyrophosphorige Säure.

Erhitzt man, nach N. Menschutkin (1), 1 Aeq. phosphorige Säure und 1 Aeq. Chloracetyl 50 bis 55 Stunden lang im Oelbad auf 120° (unter mehrmaligem Oeffnen der Röhren, um die gebildete Salzsäure entweichen zu lassen), so entsteht als Hauptproduct der nach der Gleichung :

$$2\,PH_3\Theta_3 + 2\,G_2H_3\Theta Cl = P_2(G_2H_3\Theta)H_3\Theta_5 + G_2H_4\Theta_2 + 2\,HCl$$

verlaufenden Einwirkung eine bei jeder Darstellung in der Zusammensetzung wechselnde, weiſse krystallinische Masse, welche durch Trocknen im Kohlensäurestrom bei 100° von Salzsäure und Essigsäure befreit wird. Neutralisirt man die wässerige Lösung nahezu mit Kali, so erhält man beim Verdampfen als zweite Krystallisation das Kalisalz einer neuen, *acetopyrophosphorige Säure* genannten Säure. Die freie Säure, $P_2(G_2H_3\Theta)H_3\Theta_5 + 2\,H_2\Theta$, gewinnt man durch Behandlung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats zuletzt über Schwefelsäure als krystallinische, der phosphorigen Säure sehr ähnliche, aber weniger zerflieſsliche Masse. Sie schmilzt nicht, zerfällt aber in höherer Temperatur unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff. Das in schiefrhombischen Krystallen anschieſsende Kalisalz, $P_2(G_2H_3\Theta)HK_2\Theta_5 + 2^1/_2\,H_2\Theta$, verliert bei 110° $1^1/_2$ Mol. (9,5 pC.) Wasser und wird bei 120° wasserfrei. Die rasch verwitternden Krystalle sind leicht löslich in Wasser und zerfallen beim Kochen mit Wasser in essigs. und phosphorigs. Salz. Das Barytsalz, $P_2(G_2H_3\Theta)HBa_2\Theta_5$, wird durch Fällung des Kalisalzes

(1) Compt. rend. LIX, 295; Bull. soc. chim. [2] II, 122, 241; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 317; Chem. Centr. 1865, 182.

als nach und nach krystallinisch werdender Niederschlag erhalten. Das (basische) Bleisalz, $P_2(Є_2H_8Θ)Pb_3Θ_5$, ist ein weifser Niederschlag. Salpeters. Silber erzeugt in dem Kalisalz eine weifse, auf dem Filter sogleich sich reducirende Fällung.

Aldehyd. Nach Fr. Götz (1) bildet sich Aldehydharz sehr leicht durch Berührung von mit Alkoholdämpfen geschwängerter Luft mit Platinmohr und Kalilauge. Das aus Aethylalkohol erhaltene Harz ist roth, leicht zerreiblich und nur theilweise in Alkohol löslich; der lösliche Theil vermehrt sich durch Liegen an der Luft; durch Aether wird er aus der alkoholischen Lösung gefällt. Die von Götz für den löslichen und unlöslichen Theil des Aldehydharzes aufgestellten Formeln $C_{36}H_{30}O_{20}$ und $C_{32}H_{24}O_{10}$ sind ohne Werth.

Elaldehyd. Elaldehyd verhält sich, nach Versuchen von A. Geuther (2) gegen Phosphorsuperchlorid und Essigsäureanhydrid ganz wie der gewöhnliche Aldehyd. Mit ersterem entsteht (neben Phosphoroxychlorid) bei 58°,7 siedendes Aldehydchlorid; mit Essigsäureanhydrid bildet sich bei 160° zweifach-essigs. Aldehyd (spec. Gew. 1,07 bei 10°). Wässeriges Ammoniak wirkt auch bei 160° nicht auf Elaldehyd ein.

Aceton. E. Mulder (3) hat über einige von dem Aceton sich ableitende Verbindungen Mittheilung gemacht. Für das von Kane (4) durch Behandlung von Aceton mit Jod und Phosphor und Neutralisiren des in Wasser löslichen, nicht flüchtigen Products mit kohlens. Baryt erhaltene

(1) Aus N. Repert. Pharm. XII, 145 in Chem. Centr. 1864, 279. — (2) In der S. 333 angef. Abhandl. — (3) J. pr. Chem. XCI, 472; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 370; Chem. Centr. 1864, 753; Bull. soc. chim. [2] II, 285; bezüglich des Acetonroths auch : Bull. soc. chim. [2] II, 212; J. pharm. [3] XLVI, 155; der Umwandlung des Acetons in Oxalsäure : Bull. soc. chim. [2] II, 211. — (4) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., IV, 799.

Aceton. Barytsalz, $C_3H_6BaPO_2$, findet Mulder nach sorgfältiger Reindarstellung des nur in sehr geringer Menge entstehenden Salzes die Formel $C_3H_6BaPO_3$, wonach es als phosphorigs. Acetonbaryt zu betrachten wäre. Durch kohlens. Natron wird das in Wasser, aber nicht in Alkohol lösliche, amorphe Salz in kohlens. Baryt und in phosphorigs. Acetonnatron zerlegt, welches letztere beim Verdampfen als amorphe, in Alkohol lösliche Masse zurückbleibt. Unter den durch Einwirkung von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure, von wasserfreier oder wasserhaltiger Phosphorsäure auf Aceton entstehenden Producten findet sich keine Verbindung des letzteren mit den genannten Säuren. Von gasförmigem Phosphorwasserstoff absorbirt das Aceton nahezu 3 Vol., jedoch ohne Bildung einer bestimmten Verbindung. *Monobromaceton*, C_3H_5BrO, erhält man beim Vermischen von Aceton mit weniger als 1 Aeq. Brom als durch Wasser fällbare, farblose, leicht zersetzbare Flüssigkeit. *Tetrabromaceton*, $C_3H_2Br_4O + 2\,H_2O$, bildet sich neben der folgenden Verbindung beim allmäligen Vermischen von 10 Th. Brom mit 1 Th. Aceton bei guter Abkühlung. Die nach 2 Tagen mit Wasser gewaschene und in Weingeist gelöste Masse setzt auf Zusatz von Wasser zuerst ein Gemenge von Penta- und Tetrabromaceton, dann prismatische und tafelförmige Krystalle von reinem Tetrabromaceton ab. Es löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether, schmilzt bei 42 bis 43°, verliert schon unter 100° unter Bildung eines flüssig bleibenden Oels das Krystallwasser, zersetzt sich in höherer Temperatur und verwandelt sich beim Aufbewahren schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in einen sublimirbaren Körper. Durch Alkalien, durch Ammoniak und Schwefelammonium wird es unter Bildung einer dunkelrothen Flüssigkeit zersetzt. Aus der Lösung in rauchender Schwefelsäure wird es durch Wasser gefällt und durch ein Uebermaafs des letzteren wieder gelöst. *Pentabromaceton*, C_3HBr_5O, erhält man durch Vermischen von

Aceton.

12 Th. Brom mit 1 Th. Aceton, Lösen des Products in Alkohol und Zufügen von etwas Wasser, wo sich zuerst ein ölartiger Körper, dann farblose Nadeln von Pentabromaceton abscheiden. Es schmilzt bei etwa 75°, löst sich nicht in Wasser aber in Alkohol und Aether und wird durch rauchende Salpetersäure nicht verändert. Mulder hält das Pentabromaceton für identisch mit dem von Cahours (1) durch Einwirkung von Brom auf citronens. Kali erhaltenen Bromoxaform, $C_8HBr_5O_2$, obwohl beide wie im Sauerstoffgehalt, so auch im chemischen Verhalten wesentlich von einander verschieden sind. Aufserdem hat schon Cloëz (2) dargethan, dafs das Bromoxaform mit dem pentabromessigs. Methyl identisch ist. Das Bromoxaform liefert beim Erhitzen neben freiem Brom einen in Nadeln krystallisirenden Körper, der sich mit Pentabromaceton nicht erzeugt. Letzteres zersetzt sich beim Erwärmen mit Kalilauge unter Bildung von Bromkalium, Bromoform und Kohlenoxyd, während die unter denselben Umständen aus Bromoxaform entstehende Oxalsäure nicht nachweisbar ist. — Beim vorsichtigen Vermischen von 20 Vol. Aceton mit 30 Vol. rauchender Salpetersäure bildet sich nach Mulder unter heftiger Einwirkung eine reichliche Menge von Oxalsäure, die unter denselben Umständen aus Essigsäure nicht zu erhalten ist. Vermischt man 30 Vol. Aceton allmälig mit 10 Vol. rauchender Salpetersäure, so läfst sich vor beendigter Reaction durch Wasser ein ölartiger Körper ausfällen, welcher durch Behandlung mit Schwefelammonium in ein in Wasser und Säuren mit dunkelrother Farbe lösliches Product (Acetonroth) übergeht. — Nach einer weiteren kurzen Notiz von Mulder (3) bilden sich durch Einwirkung von kohlens. Kali auf Dichloraceton der Glucin- und Apoglucinsäure verwandte Körper.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 502. — (2) Jahresber. f. 1861, 370. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 760.

Acrylsäure. (Acroleïn.)

L. Aronstein (1) hat einige aus dem Acroleïn entstehende Verbindungen beschrieben. — Erhitzt man das nach dem Verfahren von Hübner und Geuther (2) bereitete Acroleïnchlorid mit alkoholischer Kalilauge auf 130°, bis sich kein Chlorkalium mehr ausscheidet, so liefert der Röhreninhalt bei der Destillation eine durch Chlorcalcium abscheidbare ölartige Flüssigkeit, welche bei der fractionirten Destillation in eine Verbindung von dem Siedepunkt 115 bis 120° als Hauptproduct und in nur wenig einer anderen von dem Siedepunkt 50 bis 60° zerfällt. Die letztere entspricht nach einer Chlorbestimmung der Formel C_3H_3Cl; der bei 115 bis 120° siedende Körper ist *Acroleïnoxäthylchlorid*, $C_5H_9ClO = C_3H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\C_2H_5O\end{matrix}\right.$, also ein gemischtes Acetal (3). Beim Erhitzen von Acroleïnchlorid mit Natriumalkoholat entsteht dagegen *Acroleïnacetal*, $C_7H_{14}O_2 = C_3H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\right.$, als eigenthümlich, nicht unangenehm riechende, etwas in Wasser lösliche Flüssigkeit von dem Siedepunkt 140 bis 145°. — Läfst man Brom tropfenweise in gut abgekühltes Acroleïn fallen, bis die Farbe des ersteren nicht mehr verschwindet, so bildet sich unter sehr heftiger Einwirkung ein dickflüssiges gelbes Liquidum, welches nicht für sich destillirbar ist, aus welchem aber nach der Behandlung mit Alkohol durch Destillation ein bei 150 bis 170° übergehendes Product erhalten werden kann, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $C_3H_4Br_2O$ entspricht. Durch Einwirkung des Chlors auf Acroleïn wurde in ähnlicher Weise ein nicht ohne Zersetzung destillirbares Oel erhalten, von welchem

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 180; Zeitschr. Chem. 1865, 33; im Ausz. Instit. 1864, 336. — (2) Jahresber. f. 1860, 305. — (3) Acroleïn und Aethylchlorür verbinden sich auch beim Erhitzen auf 140° nicht miteinander, was, außer der Existenz des Acroleïnacetals dafür spricht, daſs das Acroleïnoxäthylchlorid nicht als $C_3H_4O + C_2H_5Cl$ zu betrachten ist.

Acrylsäure. (Acroleïn.)

der zwischen 150 und 155° übergehende Antheil zu der Formel $C_5H_{10}Cl_2O_2$ führte. Cyan verbindet sich nicht mit Acroleïn, beschleunigt aber die Verharzung desselben. Beim Erhitzen von Acroleïn mit 2 Mol. Acetylchlorür bildet sich *Acroleïnacetylchlorür*, $C_7H_{10}Cl_2O_3 = C_3H_4O + 2C_2H_3OCl$, als farblose Flüssigkeit, welche bei 140 bis 145° unter theilweisem Zerfallen in Acroleïn und Acetylchlorür siedet und die auch in Berührung mit Wasser oder Alkalien in analoger Weise sich zersetzt. Die entsprechende Verbindung des Acroleïns mit Benzoylchlorür läfst sich nicht darstellen.

A. Geuther (1) hat im Anschlufs an die frühere gemeinschaftlich mit Hübner ausgeführte Untersuchung (2) gezeigt, dafs bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Acroleïn neben dem bei 84°,5 siedenden Acroleïnchlorid, $C_3H_4Cl_2$, eine mit diesem gleich zusammengesetzte aber bei 102° siedende Verbindung in nahezu gleicher Menge entsteht. Diese letztere ist identisch mit Reboul's zweifach-chlorwasserstoffs. Glycidäther (3) und wahrscheinlich auch mit dem Epidichlorhydrin von Berthelot und Luca (4). Die bei der Einwirkung von Acroleïnchlorid auf Natriumalkoholat neben dem Körper C_3H_3Cl entstehende, bei etwa 110° siedende Verbindung, C_5H_9OCl, (Aronstein's Acroleïnoxäthylchlorid), ist nach Geuther chlorwasserstoffs. Aethylglycidäther, und das Acroleïnacetal, $C_7H_{14}O_2$, ist Diäthylglycidäther. Aufser Acroleïnchlorid und zweifach-chlorwasserstoffs. Glycidäther enthält das Product der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Acroleïn in dem zwischen 152 und 156° siedenden Antheil noch *Trichlorhydrin*, $C_3H_5Cl_3$, das sich indessen nach Geuther's (im Widerspruch mit Berthelot's Angaben stehenden) Versuchen so wenig wie das aus Gly-

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 265; Zeitschr. Chem. 1865, 24; Arch. Pharm. [2] CXXI, 35. — (2) Jahresber. f. 1860, 305. — (3) Ebendas. 460. — (4) Jahresber. f. 1857, 477.

Acrylsäure. (Acroleïn.) cerin dargestellte Trichlorhydrin durch Einwirkung von Silberoxyd und Wasser in Glycerin umwandeln läfst. Zur Darstellung des Trichlorhydrins eignet sich am besten das salzs. Acroleïn, $\mathrm{G_3H_4O}$, HCl. Dasselbe wird mit 1 Aeq. Phosphorsuperchlorid erwärmt bis die Entwickelung von Salzsäure aufhört und das durch wiederholte Behandlung mit Wasser vom Phosphoroxychlorid befreite Product der fractionirten Destillation unterworfen. — Bei der Darstellung von Metacroleïn (1) durch Behandlung von salzs. Acroleïn mit Kalihydrat (Natronhydrat ist hierzu nicht verwendbar, weil dasselbe erst bei zu hoher Temperatur einwirkt) verwandelt sich stets ein Theil des Acroleïns unter Entwickelung von Wasserstoff in Ameisensäure und Essigsäure. Das Metacroleïn hat das spec. Gew. 1,03 bei 8° und ist also nicht leichter als Wasser, wie früher irrthümlich angenommen war. Bei der Behandlung mit Phosphorsuperchlorid liefert das Metacroleïn dieselben Producte wie das gewöhnliche Acroleïn. Mit Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzt verwandelt es sich in ölartiges, bei 180° siedendes zweifach essigs. Acroleïn. Mit Ammoniak geht es keine Verbindung ein.

Buttersäure. Ein Gemenge von Aethyl (2) und Chlor verdichtet sich, nach A. Schöyen (3), im hellen Tageslicht (im Dunkeln erfolgt keine Einwirkung und im Sonnenlicht

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 334. — (2) Das Aethyl läfst sich nach Schöyen leicht rein erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von dünnen blanken Zinkstreifen mit der erforderlichen Menge Jodäthyl und dem gleichen Volum völlig wasserfreiem Aether auf 100° in zu $^3/_4$ damit erfüllten zugeschmolzenen Röhren. Bei nicht völlig wasserfreien Materialien ist es erforderlich, die Spitze der Röhre zu öffnen, um den Aethylwasserstoff entweichen zu lassen. Man erhitzt jetzt einige Stunden auf 130 bis 140°, kühlt dann die Röhren in Eiswasser ab und läfst nach geöffneter Spitze das Aethylgas zuletzt unter Erhitzen in einen Gasometer treten. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 233; Chem. Centr. 1864, 1037; Ann. ch. phys. [4] II, 490; Bull. soc. chim. [2] II, 364; J. pharm. [3] XLVI, 68; Phil. Mag. [4] XXIX, 308.

Buttersäure.

entstehen chlorreichere Producte) zu einer ölartigen, stark riechenden Flüssigkeit, welche vorzugsweise aus Chlorbutyl, G_4H_9Cl, besteht. Aus dem unter 90° siedenden Antheil entstand durch Erhitzen mit essigs. Kali und Eisessig auf 100° essigs. Butyl; aus diesem wurde durch Behandlung mit Barythydrat Butylalkohol, und aus letzterem durch Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure Buttersäure erhalten.

A. R. Catton (1) hat der chemischen Section der brittischen Naturforschergesellschaft im September 1864 eine Fortsetzung (2) seiner angeblichen Entdeckungen über die Synthese organischer Säuren vorgelegt. Die nach Catton's eigener Angabe in dem chemischen Laboratorium der Universität Edinburg ausgeführten Versuche, durch welche die Bildung von Buttersäure und Capronsäure bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf essigs. Natron dargethan werden soll, haben nicht den mindesten wissenschaftlichen Werth; sie zeigen indessen, wohin theoretische Speculation führt, wenn sie der wirklichen Kenntnisse als Grundlage entbehrt.

Propyl- und Butylaldehyd

C. A. Michaelson (3) hat gefunden, dafs durch trockene Destillation eines Gemenges gleicher Aeq. von ameisens. und butters. Kalk, neben dem Aldehyd der Buttersäure auch der der Propionsäure erhalten wird. Das mit Bleioxyd und Chlorcalcium behandelte Product zerfiel bei der fractionirten Destillation in einen zwischen 54 und 63° siedenden und in einen anderen, etwa $^2/_3$ des Ganzen betragenden, zwischen 65 und 90° siedenden Antheil. Aufserdem wurde eine geringe Menge einer bei 48 bis 53° siedenden Flüssigkeit erhalten. Die zwischen

(1) Chem. News X, 205, 241 (vgl. auch 244). — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 315. — (3) Compt. rend. LIX, 388; Instit. 1864, 276; Bull. soc. chim. [2] II, 123; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 571; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 182; Chem. Centr. 1865, 337; Phil. Mag. [4] XXIX, 309.

Propyl- und Butylaldehyd.

54 und 63° siedende Flüssigkeit ist *Propylaldehyd*, G_3H_6O (Dampfdichte 2,01; gefunden 2,03). Derselbe hat das spec. Gew. 0,8284 bei 0°, löst sich in Wasser und nimmt an der Luft rasch saure Reaction an. Von dem isomeren Aceton unterscheidet er sich dadurch, dafs er beim Erhitzen mit frisch gefälltem Silberoxyd und etwas Wasser auf 100° unter Bildung eines Silberspiegels nach der Gleichung : $2\,G_3H_6O + 3\,Ag_2O = 2\,G_3H_5AgO_2 + H_2O + 4\,Ag$ in propions. Silber übergeht. — Der *Butylaldehyd*, G_4H_8O (Dampfdichte 2,49; gefunden 2,53) siedet bei 73 bis 77°, hat das spec. Gew. 0,8341 bei 0°, löst sich weit weniger in Wasser als der Propylaldehyd und verwandelt sich an der Luft rasch in Buttersäure. — Michaelson (1) beobachtete ferner, dafs reiner, aus Fuselöl nach dem Verfahren von Wurtz (2) bereiteter Butylalkohol beim Destilliren mit einem Gemenge von Schwefelsäure und wässerigem zweifach-chroms. Kali unter Kohlensäureentwickelung Propylaldehyd (Siedepunkt 59-61°), Butylaldehyd (Siedepunkt 70-78°), Propionsäure und Buttersäure liefert.

Crotonsäure.

A. Claus (3) überzeugte sich, dafs das Cyanallyl, welches durch Einwirkung von Cyankalium auf Jodallyl (vergl. dieses) gewonnen wird, bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge in Crotonsäure übergeht, die identisch ist in ihren Eigenschaften mit der von Will und Körner (4) aus dem Cyanallyl des Senföls erhaltenen Säure. Die Salze der Crotonsäure sind, mit Ausnahme des Silbersalzes, in Wasser sehr leicht löslich und verlieren in der Wärme (das Baryt-, Kalk- und Zinksalz selbst beim Kochen der Lösung) einen Theil der Säure unter

(1) Compt. rend. LIX, 442; Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 68; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 578; J. pr. Chem. XCIII, 126; Chem. Centr. 1865, 802; ausführl. J. pr. Chem. XCIV, 50. — (2) Jahresber. f. 1854, 568. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 58; Ann. ch. phys. [4] III, 461; Bull. soc. chim. [2] III, 200. — (4) Jahresber. f. 1863, 495.

Bildung von schwerlöslichem basischem Salz. Das Natronsalz, $C_8H_5NaO_4$, bildet prismatische, zerfliefsliche Tafeln; das Bleisalz, $C_8H_5PbO_4$, krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, welche sich aus der verdampften Lösung erst nach der Abscheidung von prismatischen Blättchen eines basischen Salzes bilden. Das Silbersalz wird in der Siedehitze gröfstentheils reducirt.

Valeriansäure.

Nach Versuchen von N. Lawross und N. Jazukowitsch (1), die sich an die von Trautwein (2) anschliefsen, erhält man die gröfste Ausbeute an Valeriansäure (50 pC. des Amylalkohols) bei Anwendung des von letzterem angegebenen Verhältnisses von 1 Th. Amylalkohol, 3,9 Th. Schwefelsäure, 5,1 Th. zweifach-chroms. Kali und 4 bis 5 Th. Wasser. Man giefst das Gemenge von Schwefelsäure und Fuselöl anfangs rasch, später langsam zu der wässerigen Lösung des chroms. Kali's (so dafs diese stets im Sieden bleibt) und destillirt 2 bis $2^1/_2$ Th. (wenn erforderlich unter Nachgiefsen von Wasser) ab.

Valerylcyanid.

Valerylcyanid, $\mathrm{\Theta}$-Formel C_5H_9O, CN, erhält man nach H. Hübner und D. Cunze (3) durch Erhitzen von Valerylchlorid mit Cyansilber auf 110° und Abdestilliren des Products. Es ist eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit von dem Siedepunkt 145 bis 150°; sie ist leichter als Wasser, riecht nach Sellerie und zerfällt mit Wasser, rasch mit Kalilauge, in Blausäure und Valeriansäure. — Neben dem Valerylcyanid bildet sich eine geringe Menge einer bei 160 bis 180° siedenden, nach einigen Tagen zu grofsen Krystallen erstarrenden Verbindung.

Valeraldehyd.

A. Borodin (4) hat das Verhalten des Valeraldehyds gegen Natrium untersucht. Er fand, als wesentliches Er-

(1) Aus N. Sokoloff's und A. Engelhardt's chem. Journ. (Petersb. 1859) I, 288 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 88; J. pharm. [3] XLV, 281. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., V, 556. — (3) In der S. 323 angef. Abhandl. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. VII, 463; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 353; J. pr. Chem. XCIII, 413; Chem. Centr. 1865, 278.

Valeraldehyd.

gebnifs seiner Versuche, dafs durch Einwirkung von Natrium auf den Aldehyd zwar Wasserstoff entwickelt wird, aber dafs hierbei kein einfaches Substitutionsproduct, sondern ein Gemisch entsteht, welches durch Wasser, ohne Rückbildung von Valeraldehyd, in Aetznatron, valerians. Natron, Amylalkohol und in zwei neue Körper zerfällt, welchen letzteren die Formeln $C_{10}H_{22}O$ und $C_{10}H_{18}O$ zukommen. Die Valeriansäure entsteht auf Kosten des in dem Aldehyd selbst enthaltenen Sauerstoffs und nicht als Nebenproduct durch Oxydation des Aldehyds an der Luft. Der Körper $C_{10}H_{22}O$ ist ein einatomiger Alkohol, identisch oder eher isomer mit dem Alkohol der Caprinsäure. Er ist ein farbloses, angenehm aromatisch riechendes, kaum in Wasser lösliches Oel von dem Siedepunkt 203°,3 bei 0,7642 M. B. und dem spec. Gew. 0,8569 bei 0°. Durch Erhitzen mit Essigsäure auf 150 bis 170° entsteht daraus sehr leicht eine bei 219°,5 siedende, aromatisch pfefferartig riechende Flüssigkeit von dem sp. G. 0,883 bei 0°. Dieselbe ist nach ihrem Verhalten und ihrer Zusammensetzung der Essigsäureäther des neuen Alkohols, $C_{12}H_{24}O_2 = C_2H_3(C_{10}H_{21})O_2$. Als Product der Einwirkung von Benzoësäure oder von Chlorbenzoyl auf den Alkohol entsteht ein farbloses, weit oberhalb 280° siedendes Oel, welches nach seinem Verhalten als der Benzoësäureäther zu betrachten ist. Fünffach-Chlorphosphor erzeugt mit dem Alkohol $C_{10}H_{22}O$, neben Salzsäure und Phosphoroxychlorid, eine neutrale, ölartige, zwischen 175 und 185° siedende Chlorverbindung. Concentrirte Schwefelsäure löst denselben mit dunkelrother Farbe unter Bildung einer gepaarten Schwefelsäure; mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. bildet sich in gelinder Wärme ein schweres, wanzenartig riechendes Oel; mit Natrium entsteht unter Wasserstoffentwickelung eine krystallinische, in Steinöl lösliche Masse, welche durch Wasser in Aetznatron und in den Alkohol $C_{10}H_{22}O$ zerfällt. Beim Erhitzen des Alkohols mit Natronkalk auf 250 bis 300° bildet sich, neben einer

Valeraldehyd.

flüchtigen, angenehm riechenden Flüssigkeit, eine flüchtige fette Säure von hohem Siedepunkt. Dieselbe Säure scheint, neben anderen Producten, auch bei der Einwirkung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure auf den Alkohol zu entstehen. Für die Bildung dieses Alkohols neben Valeriansäure giebt Borodin die Gleichungen :

$$3\, C_5H_{10}O + Na_2 = C_{10}H_{21}NaO + C_5H_9NaO_2;$$
$$C_{10}H_{21}NaO + H_2O = C_{10}H_{22}O + NaHO.$$

Der zweite, nach der Formel $C_{10}H_{18}O$ zusammengesetzte und demnach mit dem Camphol isomere Körper ist ein hellgelbes, geschmackloses, neutrales Oel, welches sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst; sein Siedepunkt steigt, ohne wesentliche Aenderung der Zusammensetzung, von 250° auf 280 bis 290°; das spec. Gew. der den letzteren Siedepunkt zeigenden Portion ist = 0,9027 bei 17°. Mit Natrium erstarrt dieser Körper unter Wasserstoffentwickelung zu einer amorphen, durchsichtigen und durch Wasser zersetzbaren Masse; Brom, so wie concentrirte Salpetersäure bilden damit schwere, ölartige, nicht weiter untersuchte Körper.

Angelicasäure.

Die Angelicasäure verbindet sich, nach Jaffé (1), direct mit Brom unter Bildung von Bromangelicasäure, $C_5H_8Br_2O_2$. Man reinigt dieselbe durch Ausfällung des Kalisalzes mit überschüssiger Kalilauge und Zersetzung des Salzes in wässeriger Lösung, wo die Säure als in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliches und rasch krystallisirendes Oel niederfällt. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 46° und bildet mit Alkalien und Erden leicht lösliche krystallisirbare, mit den meisten schweren Metallen unlösliche Verbindungen, welche leichter noch als die Säure zersetzbar sind. Mit Natriumamal-

(1) Berl. Acad. Ber. 1864, 591; J. pr. Chem. XCIII, 228; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 719; Chem. Centr. 1865, 40; Bull. soc. chim. [2] III, 190.

gam verwandelt sich die Säure wieder in Angelicasäure. Erwärmt man das Kalisalz mit wenig Wasser, so destillirt unter Entwickelung von Kohlensäure ein Oel über, welches zwischen 80 und 90° siedet und gebromtes Butylen oder ein damit isomerer Körper zu sein scheint. Die Zersetzung entspräche in diesem Fall der Gleichung: $\mathrm{G_5H_7Br_2K\Theta_2 = G_4H_7Br + KBr + G\Theta_2}$.

Capronsäure.

Chautard (1) hat in den stark wanzenartig riechenden Blüthen von *Satyrium hircinum* die Anwesenheit von Capronsäure (neben etwas Buttersäure und Valeriansäure) nachgewiesen. Auch die ähnlich riechenden Blüthen von *Orchis coriophora L.* liefern ein saures Destillat. — Der Saft des Fruchtfleisches von *Gingko biloba*, in welchem schon von Chevreul und Cloëz (2) Buttersäure und deren Homologe aufgefunden wurden, enthält nach Béchamp (3) alle Säuren von der Ameisensäure an bis zur Capronsäure. Aus der aus dem Säuregemisch gewonnenen Capronsäure stellte Er das *Chlorcapronyl*, $C_{12}H_{11}O_2Cl$, durch Behandlung mit Phosphorchlorür dar. Es ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, nur wenig schwerer als Wasser und zwischen 136 und 140° unter theilweiser Zersetzung siedend.

Fette Säuren der Cocosbutter.

G. Bizio (4) kam bei einer genaueren Untersuchung der in der Cocosbutter enthaltenen fetten Säuren bezüglich der Existenz der Cocinsäure genau zu demselben Resultat wie Oudemans (5). Er zerlegte das durch Verseifung der Cocosbutter erhaltene Gemenge der festen

(1) Compt. rend. LVIII, 689; Bull. soc. chim. [2] II, 56; J. pharm. [3] XLV, 406; J. pr. Chem. XCI, 507; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 384; Chem. Centr. 1864, 948. — (2) Jahresber. f. 1861, 454. — (3) Compt. rend. LVIII, 135; Bull. soc. chim. [2] II, 56; Ann. ch. phys. [4] I, 288; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 364; Chem. Centr. 1864, 623, 688; J. pr. Chem. XCII, 502. — (4) Atti dell' imp. reg. Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti T. IX, Ser. III (1864). — (5) Jahresber. f. 1860, 322; f. 1863, 331.

Fettsäuren durch fractionirte Fällung mit essigs. Baryt in Laurinsäure (Schmelzp. 43°), Myristinsäure (Schmelzp. 53,8) und Palmitinsäure (Schmelzp. 62°).

Fett der Gerste.

Die Gerste enthält nach Kaiser (1) ein durch Aether leicht ausziehbares, gelbes, flüssiges, beim Stehen theilweise erstarrendes trocknendes Fett, welchem eine geringe Menge eines angenehm riechenden ätherischen Oels beigemengt ist. Durch Verseifen lieferte dasselbe neben Glycerin und viel Oelsäure eine bei 57°,5 schmelzbare Fettsäure, deren Bleisalz der Formel $C_{30}H_{29}PbO_4$ entsprach. Kaiser deutet indessen selbst auf die Möglichkeit hin, dafs diese nicht durch fractionirte Fällung gereinigte Säure ein Gemisch von constantem Schmelzpunkt, z. B. von 80 Th. Palmitinsäure und 10 Th. Laurinsäure sein könne.

Oelsäure.

Beim allmäligen Vermischen von Brom mit reiner krystallisirter Oelsäure bildet sich, nach Burg (2), unter Entwickelung von Bromwasserstoff eine als *Bromölsäure* bezeichnete Säure von der Formel $\mathrm{C}_{36}H_{65}Br_3\mathrm{O}_4$. Dieselbe ist ein dickes, angenehm riechendes Liquidum, das sich in Alkohol und Aether löst und bei 170° zersetzt. Sie ist einbasisch und bildet schmierige, nicht krystallisirbare Salze. Das Barytsalz ist gummiartig, in Aether löslich und daraus durch Alkohol fällbar. — Elaïdinsäure verbindet sich mit Brom ohne Entwickelung von Bromwasserstoff zu *Bromelaïdinsäure*, $\mathrm{C}_{18}H_{34}Br_2\mathrm{O}_2$, welche eine weifse, krystallinische, bei 27° schmelzbare, in Alkohol und Aether lösliche Masse bildet. Sie ist ebenfalls einbasisch; das Barytsalz ist gummiartig, zerreiblich. Durch Einwirkung von Natriumamalgam verwandelt sich die Säure (analog wie die Bromangelicasäure S. 339)

(1) N. Repert. Pharm. XII, 423; Chem. Centr. 1864, 254. — (2) Berl. Acad. Ber. 1864, 590; J. pr. Chem. XCIII, 227; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 718; Chem. Centr. 1865, 61; Bull. soc. chim. [2] III, 191.

wieder in die ursprüngliche Elaïdinsäure mit dem Schmelzpunkt 45°. — *Oxyölsäure*, $G_{18}H_{34}\Theta_3$, entsteht beim Kochen der Bromölsäure mit Wasser und Silberoxydhydrat und ist eine sehr dicke, rancid riechende und erst nach langem Stehen erstarrende Flüssigkeit. Das Barytsalz ist eine zähe zerfliefsliche Masse. Es ergiebt sich hieraus, dafs die Elaïdinsäure (und nicht die Oelsäure) als der Angelicasäure homolog zu betrachten ist. Die Elaïdinsäure bildet sich übrigens nur aus reiner Oelsäure. Behandelt man an der Luft veränderte Oelsäure mit salpetriger Säure, so bilden sich keine Blätter, sondern Warzen, welche sich gegen Brom insofern verschieden verhalten, als damit ein Gemenge von Bromölsäure und Bromelaïdinsäure zu entstehen scheint.

Benzoësäure.

Läfst man, nach Th. Harnitz-Harnitzky (1), Chlorkohlenoxyd und dampfförmiges Benzol in einer erhitzten, dem Sonnenlicht ausgesetzten Retorte zusammentreten, so verdichtet sich in der abgekühlten Vorlage (neben unverändertem Benzol) Chlorbenzoyl, indem gleichzeitig Salzsäure entwickelt wird: $G_6H_6 + G\Theta Cl_2 = HCl + G_7H_5\Theta, Cl$. Die aus diesem Chlorbenzoyl durch Zersetzung mit Wasser erhaltene Benzoësäure schmilzt bei 121°,5 und liefert ein Kalksalz von derselben Form wie der gewöhnliche benzoës. Kalk.

Nach E. Reichenbach und F. Beilstein (2) ist die von Kolbe und Lautemann (3) als Salylsäure bezeichnete isomere Modification der Benzoësäure — gleichgültig ob dieselbe aus Chlorsalylsäure mittelst Natriumamalgam, oder nach Griefs (4) aus Azoamidobenzoësäure

(1) Bull. soc. chim. [2] I, 322; im Ausz. Compt. rend. LVIII, 748; Instit. 1864, 189; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 72; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 304; Chem. Centr. 1864, 589; Chem. News IX, 225. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 309; Chem. Centr. 1865, 177; Ann. ch. phys. [4] IV, 494. — (3) Jahresber. f. 1860, 289, 295. — (4) Jahresber. f. 1861, 413.

durch Behandlung mit salpetriger Säure gewonnen wird — nichts anderes als gewöhnliche, mehr oder weniger verunreinigte Benzoësäure. Destillirt man dieselbe mit Wasser und fällt sie alsdann aus dem Natronsalz mit Salzsäure, so zeigt sie nach einmaligem Umkrystallisiren für sich wie in ihren Salzen und auch als nitrirte Säure alle Eigenschaften der Benzoësäure. Es existiren demnach wohl zwei isomere Nitrobenzoësäuren und drei isomere Chlorbenzoësäuren, aber nur eine Form der Benzoësäure.

Chlorbenzoësäure.

Eine wässerige Lösung von Benzoësäure färbt sich, nach J. Stenhouse (1), in Berührung mit nicht überschüssigem Chlorjod braun und nach 24 Stunden bildet sich, neben freiem Jod, eine krystallinische Ausscheidung von gechlorten Benzoësäuren.

Nitrobenzoë- und Nitrodracylsäure.

N. Sokoloff (2) hat die Salze der gewöhnlichen sowie der von Zinin (3) durch Behandlung von Desoxybenzoïn mit Salpetersäure erhaltenen, in Wasser schwerer löslichen Modification der Nitrobenzoësäure vergleichend untersucht. Nachstehend ist die erstere als α Nitrobenzoësäure, letztere als β Nitrobenzoësäure bezeichnet :

	Formel	Krystallform	1 Th. Salz löst sich in Th. Wasser	
			bei 100°	bei gew. Temp.
α nitrobenzoës. Kali	$Є_7H_4K(NΘ_2)Θ_2 + H_2Θ$	Nadeln	0,5	7
β nitrobenzoës. Kali	$C_7H_4K(NΘ_2)Θ_2 + 2 H_2Θ$	rhomb. Tafeln	0,5	8
α nitrobenzoës. Kalk	$Є_7H_4Ca(NΘ_2)Θ_2 + H_2Θ$	Blättchen	18	80
β nitrobenzoës. Kalk	$Є_7H_4Ca(NΘ_2)Θ_2$	Blättchen	12	82
α nitrobenzoës. Baryt	$Є_7H_4Ba(NΘ_2)Θ_2 + 2 H_2Θ$	Nadeln	19	265
β nitrobenzoës. Baryt	$Є_7H_4Ba(NΘ_2)Θ_2 + 2 H_2Θ$	dünne Prismen	8	250
α nitrobenzoës. Zink	$Є_7H_4Zn(NΘ_2)Θ_2 + 2 H_2Θ$	Nadeln	18	68
β nitrobenzoës. Zink	$Є_7H_4Zn(NΘ_2)Θ_2 + H_2Θ$	Blättchen	80	185

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 327, 866; Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 211; Chem. Centr. 1865, 859; J. pr. Chem. XCIV, 428. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. VII, 476; J. pr. Chem. XCIII, 425; Chem. Centr. 1865, 281. — (3) Jahresber. f. 1862, 265.

Nitrobenzoë- und Nitrodracylsäure.

Bei der Einwirkung von metallischem Zink auf eine ammoniakalische Lösung von β Nitrobenzoësäure entsteht die Modification der Azobenzoësäure, welche Zinin durch Behandlung von Nitrobenzil mit alkoholischer Kalilauge erhalten hat (vgl. S. 356).

In einer Fortsetzung der im Jahresbericht für 1863, 341 mitgetheilten Beobachtungen zeigen E. Reichenbach und F. Beilstein (1), daſs sich unter den Oxydationsproducten des Toluols durch rauchende Salpetersäure neben Nitrodracylsäure auch die mit dieser isomere, leichter lösliche und schon beim Erhitzen mit Wasser schmelzbare Nitrobenzoësäure findet. Eine vergleichende Untersuchung ergab ferner, daſs Chancel's (2) Carbanilsäure, wie schon Gerland (3) nachwies, vollkommen identisch ist mit der Amidobenzoësäure und nicht mit der Amidodracylsäure. — Nitrobenzamid, $\text{G}_7H_6N_2\Theta_3$, wird am leichtesten aus dem (bei etwa 130° vom Phosphoroxychlorid befreiten) Product der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Nitrobenzoësäure durch Eintröpfeln in concentrirtes wässeriges Ammoniak gewonnen. Es schmilzt bei 140 bis 142° und verwandelt sich durch Behandlung mit Schwefelammonium in das bei 75° unter Verlust des Krystallwassers schmelzende Amidobenzamid, $\text{G}_7H_8N_2\Theta + H_2\Theta$. Aus diesem letzteren entsteht durch Kochen mit Kalilauge unter Entwickelung von Ammoniak die Amidobenzoësäure, $\text{G}_7H_6N\Theta_2$ (4).

$$\underset{\text{Nitrobenzamid}}{N\left\{\begin{matrix}\text{G}_7H_4(N\Theta_2)\Theta\\ H_2\end{matrix}\right.} + 3\,H_2S = \underset{\text{Amidobenzamid}}{N\left\{\begin{matrix}\text{G}_7H_4(NH_2)\Theta\\ H_2\end{matrix}\right.} + 2\,H_2\Theta + 3\,S.$$

$$\underset{\text{Amidobenzamid}}{N\left\{\begin{matrix}\text{G}_7H_4(NH_2)\Theta\\ H_2\end{matrix}\right.} + H_2\Theta = \underset{\text{Amidobenzoësäure}}{\left.\begin{matrix}\text{G}_7H_4(NH_2)\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta} + NH_3.$$

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 137; Bull. soc. chim. [2] II, 15. — (2) Jahresber. f. 1849, 357. — (3) Jahresber. f. 1853, 456; f. 1854, 415. (4) Die Angabe von Grieſs (Jahresber. f. 1861, 418), daſs beim Kochen von Amidobenzamid mit Kali Salylsäure gebildet werde, ist dahin zu berichtigen, daſs dieſs erst nach der Behandlung der alkoholischen Lösung mit salpetriger Säure stattfindet.

Nitrobenzoë- und Nitrodracylsäure.

Das in analoger Weise wie das Nitrobenzamid dargestellte *Nitrodracylamid*, $C_7H_6N_2O_3$, ist weniger löslich in Wasser und schmilzt bei 197 bis 198°. Durch Reduction mit Schwefelammonium entsteht daraus *Amidodracylamid*, $C_7H_8N_2O + \frac{1}{4}H_2O$, dessen grofse hellgelbe Krystalle in Wasser weit weniger löslich sind und bei 178 bis 179° unter Verlust von 3,2 pC. Wasser schmelzen. Beim Kochen mit Kali zerfällt es in Ammoniak und Amidodracylsäure, welche identisch ist mit der aus Nitrodracylsäure entstehenden. — Bei der Behandlung von wässerigem nitrodracyls. Natron mit Natriumamalgam entsteht die (mit der Azobenzoësäure isomere) *Azodracylsäure*, $C_{14}H_{10}N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$, als fleischfarbenes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver. Von Salzen dieser Säure wurden untersucht :

Azodracyls.	Ammoniak,	$C_{14}H_8(NH_4)_2N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$;	orangegelbe Krystalle
„	Baryt,	$C_{14}H_8Ba_2N_2O_4$;	fleischrother Niederschlag
„	Kalk,	$C_{14}H_8Ca_2N_2O_4 + 3\,H_2O$;	ebenso
„	Silber,	$C_{14}H_8Ag_2N_2O_4$;	amorpher Niederschlag.

Hydrazodracylsäure, $C_{14}H_{12}N_2O_4$, entsteht beim Behandeln einer siedenden Lösung von azodracyls. Natron in überschüssiger Natronlauge mit Eisenvitriol, so wie auch der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Zink oder Schwefelwasserstoff. Zinn und Salzsäure bewirken dagegen keine Reduction. Die Hydrazodracylsäure bildet aus Alkohol umkrystallisirt kleine glänzende Nadeln und verhält sich ganz ähnlich wie die Hydrazobenzoësäure. Sie geht in alkalischer Lösung leicht in Azodracylsäure über, reducirt bei Gegenwart von Ammoniak sogleich salpeters. Silber und zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure unter Abscheidung von Azodracylsäure. — Die durch Zersetzung der Amidodracylsäure mittelst salpetriger Säure entstehende Säure (Dracylsäure) ist völlig identisch mit Benzoësäure.

Benzoleïnsäure.

M. Hermann (1) hat die Körper näher untersucht, welche nach Kolbe's (2) vorläufiger Mittheilung bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoësäure entstehen. Erhitzt man eine, überschüssige Säure enthaltende, wässerige Lösung von Benzoësäure zum Sieden, während durch den Tubulus der Retorte abwechselnd Natriumamalgam eingetragen oder (wenn die Reaction alkalisch wird) salzs. Gas eingeleitet wird, so geht ein nach Bittermandelöl riechender Körper A über, während der Rückstand aus einem in Aether löslichen aromatischen und krystallinisch erstarrenden Oel B und aus dem Natronsalz einer ölartigen Säure C besteht. Der Körper A ist *Benzylalkohol*, $C_{14}H_8O_2$ (Siedepunkt 200°); die krystallinische Masse B löst sich mit Rücklassung einer harzartigen Substanz theilweise in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in feinen, bei 116° schmelzbaren Schuppen, deren Analyse der Formel $C_{14}H_7O_2$ oder wohl richtiger $C_{28}H_{14}O_4$ entspricht. Die Verbindung verwandelt sich beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge in eine leicht schmelzbare krystallinische Masse; sie wird durch siedende Kalilauge nicht verändert, geht bei der Destillation vollständig in Bittermandelöl über, liefert aber im Kohlensäurestrom neben einem harzartigen Rückstand ein in Wasser mit stark saurer Reaction lösliches, in Nadeln krystallisirendes Sublimat, dessen Natur nicht weiter ermittelt ist. — Der aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure abgeschiedene, jedoch nicht leicht rein zu erhaltende Körper C ist eine flüchtige, der Baldriansäure ähnlich riechende schwache Säure, welche in Wasser untersinkt und sich darin etwas löst. Ihre Salze sind amorph, zerfliefslich und an der Luft leicht zersetzbar. Der dem valerians. Aethyl ähnlich riechende Aethyläther ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{14}H_9(C_4H_5)O_4$ entsprechen, woraus

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 75; Phil. Mag. [4] XXIX, 528. — (2) Jahresber. f. 1861, 401.

sich für die als *Benzoleïnsäure* bezeichnete Säure die Formel $C_{14}H_{10}O_4$ ergiebt.

Benzoschwefelsäure.

Erhitzt man nach H. Kämmerer und L. Carius (1) ein Gemenge von schwefels. Silber und dem doppelten Vol. Glaspulver mit Chlorbenzoyl auf 140 bis 150°, bis nach einigen Stunden die gebildete Flüssigkeit beim Erkalten zu einer amorphen durchsichtigen Masse erstarrt, so hat man das nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}S\Theta_2\\Ag_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2(\Theta_7H_5\Theta, Cl) = \left.\begin{matrix}S\Theta_2\\(\Theta_7H_5\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2AgCl$$

entstandene Anhydrid der Benzoschwefelsäure. Durch Lösen in warmem Wasser, Sättigen der von auskrystallisirender Benzoësäure befreiten Lösung mit kohlens. Blei in der Wärme, Zerlegen des abfiltrirten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrates unterhalb 80° erhält man die *Benzoschwefelsäure*, $\Theta_7H_6S\Theta_5$, als weifse krystallinische Masse. Sie schmilzt bei etwa 80°, erstarrt wieder krystallinisch, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und zerfällt beim Kochen der wässerigen Lösung in Benzoësäure und Schwefelsäure. Von der isomeren salicylschwefligen Säure (Sulfobenzoësäure) unterscheidet sie sich darin, dafs sowohl die freie Säure wie die Salze mit Phosphorsuperchlorid in das unten beschriebene Chlorid der Benzoschwefelsäure zerfallen. Die Salze der Benzoschwefelsäure sind löslich in Wasser, meist krystallisirbar und bei 150° oder durch Kochen der Lösung nicht zersetzbar. Das Ammoniaksalz, $\Theta_7H_4(NH_4)_2S\Theta_5$, krystallisirt in strahlig vereinigten Nadeln; das saure Kalisalz, $\Theta_8H_5KS\Theta_5$, in luftbeständigen faserigen Massen; das Natronsalz, $\Theta_7H_4Na_2S\Theta_5$, in besenförmig vereinigten Nadeln; das Barytsalz, $\Theta_7H_4Ba_2S\Theta_5 + 3H_2\Theta$, in mikroscopischen Nadeln, die über Schwefelsäure langsam 1 Mol. Wasser verlieren; das saure Barytsalz ist löslicher in Wasser als

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 153; Chem. Centr. 1865, 81.

Benzoschwefelsäure.

das entsprechende der salicylschwefligen Säure, und bildet, wie es scheint rhombische, häufig sechsseitige Prismen. Das Bleisalz, $C_7H_4Pb_2SO_5 + 2\,H_2O$, krystallisirt in kugelförmig vereinigten, bei 100° 1/4 des Wassergehaltes verlierenden Nadeln. — Das oben erwähnte Anhydrid der Benzoschwefelsäure, $C_{14}H_{10}SO_6$, ist in wasserfreiem Aether löslich und bleibt nach dem Verjagen desselben als amorphe, hellbraune, in gelinder Wärme schmelzende Masse. Beim Auflösen in Wasser zerfällt es in gewöhnliche Benzoësäure (1) und in Benzoschwefelsäure. Mit überschüssigem Chlorbenzoyl zerfällt das Anhydrid nach der Gleichung :

Benzoschwefelsäureanhydrid; Chlorid der Benzoschwefelsäure; Benzoësäureanhydrid

$$\left.\begin{matrix} SO_2 \\ C_7H_4 \\ C_7H_5O,\ H \end{matrix}\right\} O_3 + 3\,(C_7H_5O,\ Cl) = \left.\begin{matrix} SO_2 \\ C_7H_4 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ Cl_2 \end{matrix} + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O + HCl.$$

Bei noch gröfserem Ueberschufs an Chlorbenzoyl entsteht, neben anderen nicht untersuchten Producten, Chlorsulfuryl. Das *Chlorid der Benzoschwefelsäure*, $C_7H_4SO_3Cl_2$, wird durch Erhitzen von schwefels. Silber mit überschüssigem Chlorbenzoyl auf 150°, oder durch Behandlung von Benzoschwefelsäure mit Phosphorsuperchlorid erhalten. Es ist ein, namentlich beim Erwärmen scharf riechendes, dickflüssiges Liquidum, das gegen 300° unzersetzt destillirt und mit Wasser in Benzoschwefelsäure und Salzsäure zerfällt. Beim Erhitzen mit 1 Mol. Phosphorsuperchlorid zerlegt es sich in Chlorsulfuryl und Chlorbenzoylchlorür :

$$C_7H_4SO_3Cl_2 + PCl_5 = SO_2Cl_2 + C_7H_4ClO,\ Cl + PCl_3.$$

Bei Ueberschufs an Phosphorsuperchlorid entsteht, statt des Chlorbenzoylchlorürs, die mit Chlorsalyltrichlorid (2)

(1) Das aus dieser wie aus gewöhnlicher Benzoësäure dargestellte Barytsalz, $C_7H_5BaO_2 + 3\,H_2O$, ist in kaltem Wasser nicht viel schwerer löslich als in heifsem und krystallisirt in harten glänzenden rhombischen Tafeln. — (2) Jahresber. f. 1860, 288.

isomere Verbindung $C_7H_4Cl_4$ (1); bei sehr hoher Temperatur, gegen 180°, bildet sich aus dem Chlorsulfuryl auch Chlorschwefel. Das aus salicylschwefliger Säure (Sulfobenzoësäure) entstandene Chlorid, $C_7H_4SO_3Cl_2$ (2), zerfällt mit 1 Mol. Phosphorsuperchlorid bei 140 bis 150° ohne alle Nebenproducte und ohne Bildung von Chlorsulfuryl nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} SO \\ C_7H_4O \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ Cl_2 \end{matrix} + PCl_5 = \frac{SOCl_2}{C_7H_4ClO, Cl} + POCl_3.$$

Benzoëschwefelsäure.

A. Engelhardt (3) hat einige Salze der Benzoëschwefelsäure beschrieben. Das neutrale Kalisalz krystallisirt in sechsseitigen luftbeständigen Prismen; das neutrale Natronsalz ist unkrystallinisch, sehr leicht in Wasser löslich; das saure Natronsalz ist nur wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich und krystallisirt aus der mit Salzsäure versetzten Lösung des neutralen Salzes in länglichen Blättchen. Das neutrale Kalksalz ist amorph, das etwas weniger in Wasser lösliche saure Kalksalz krystallisirt warzenförmig. Das neutrale Barytsalz ist fest, meist unkrystallinisch und sehr leicht löslich; das saure schiefst leicht in durchsichtigen Krystallen aus Alkohol, öfters (mit nur 1 Aeq. Wasser) in weifsen Warzen an. Das in Wasser schwer lösliche neutrale Bleisalz bildet feine Nadeln.

Engelhardt (4) hat ferner Versuche über die Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf einige von der Benzoësäure sich ableitende Verbindungen angestellt, welche sich den früheren über Benzonitril (5) anschliefsen.

(1) Diese auch bei — 10° nicht krystallisirende, bei etwa 235° siedende Verbindung zersetzt sich mit Wasser erst bei 150° in Salzsäure und Monochlorbenzoësäure. — (2) Jahresber. f. 1858, 275. — (3) Aus N. Sokoloff's und A. Engelhardt's chem. Journ. (Petersburg 1859) 1, 390 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 47. — (4) Aus N. Sokoloff's und A. Engelhardt's chem. Journ. (Petersburg 1859) I, 392 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 42, 85; Chem. Centr. 1864, 822. — (5) Jahresber. f. 1858, 278.

Benzoëschwefelsäure.

Chlorbenzoyl bildet mit wasserfreier Schwefelsäure ein dickes hellbraunes Liquidum, aus welchem durch Wasser ein weifses krystallinisches Pulver abgeschieden wird. Letzteres ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Aether und in Alkohol und wird aus diesem durch Wasser als rasch erstarrendes Oel gefällt. Es zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser in Salzsäure und Benzoëschwefelsäure und ist demnach identisch mit dem von Limpricht und Uslar (1) durch Behandeln von Benzoëschwefelsäure mit 1 Mol. Fünffach-Chlorphosphor erhaltenen Körper $\text{Є}_7H_5ClS\text{Θ}_4 = \text{Є}_7H_5\text{Θ}Cl + S\text{Θ}_3$. Auf Nitrochlorbenzoyl zeigt wasserfreie Schwefelsäure kaum eine Einwirkung. — Bei vorsichtigem Vermischen von *Bittermandelöl* mit wasserfreier Schwefelsäure ensteht eine dicke, fast schwarze Flüssigkeit, die als Hauptproduct eine Säure enthält, deren Barytsalz, $\text{Є}_7H_5BaS\text{Θ}_4$ (bei 170°, wo 16,6 pC. Wasser entweichen), in Warzen; das Magnesiasalz, $\text{Є}_8H_5MgS\text{Θ}_4$ (bei 170°, wo 21,07 pC. Wasser entweichen), in schönen Krystallen anschiefst. — *Benzamid* verwandelt sich mit wasserfreier Schwefelsäure in eine braungelbe, nach Benzonitril riechende Masse, welche (neben unverändertem Benzamid) Ammoniak und Benzoëschwefelsäure enthält, für deren Bildung Engelhardt die Gleichung $\text{Є}_7H_7N\text{Θ} + H_2\text{Θ} + S\text{Θ}_3 = \text{Є}_7H_6S\text{Θ}_5 + NH_3$ giebt. Wahrscheinlicher erfolgt Spaltung des Benzamids in Ammoniak, Benzonitril und Benzoësäure und Umwandlung der letzteren in Benzoëschwefelsäure. — Die durch directes Zusammenbringen von trockener Salzsäure mit Schwefelsäureanhydrid entstehende Verbindung $S\text{Θ}_3$, HCl, liefert mit Benzamid erhitzt Chlorbenzoyl, Benzonitril, Benzoësäure, Ammoniak und wahrscheinlich Benzoëschwefelsäure.

Oxybenzoësäure.

P. Griefs (2) theilt mit, dafs Salpetersäure-Diazobenzoëäther, analog wie die Salpetersäure-Diazobenzoë-

(1) Jahresber. f. 1858, 275. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 588.

säure (1), durch Kochen mit Wasser in *Aethyloxybenzoësäure* umgewandelt werde :

Oxybenzoësäure.

Salpetersäure-Diazobenzoësäure — Oxybenzoësäure

$$€_7H_4N_2Θ_2, NHΘ_3 + H_2Θ = €_7H_6Θ_3 + N_2 + NHΘ_3.$$

Salpetersäure-Diazobenzoëäther — Aethyloxybenzoësäure

$$€_7H_3(€_2H_5)N_2Θ_2, NHΘ_3 + H_2Θ = €_7H_5(€_2H_5)Θ_3 + N_2 + NHΘ_3.$$

Die sehr schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösliche Aethyloxybenzoësäure krystallisirt in weifsen, schmalen Blättchen, welche beim Erhitzen schmelzen und unzersetzt sich verflüchtigen. Sie enthält, wie das Gaultheriaöl und die Aethylmilchsäure noch ein durch Säure- oder Alkoholradicale vertretbares Wasserstoffatom. — Löst man Schwefelsäure-Diazobenzoësäure (erhalten in nadelförmigen Krystallen durch Auflösen der Salpetersäureverbindung in mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnter Schwefelsäure und Zumischen von 3 Vol. Alkohol, dann von Aether) unter Erwärmen in wenig englischer Schwefelsäure, so krystallisirt nach beendeter Gasentwickelung *Sulfooxybenzoësäure*, entstehend nach der Gleichung :

Schwefelsäure-Diazobenzoësäure — Sulfooxybenzoësäure

$$€_7H_4N_2Θ_2, SH_2Θ_4 = €_7H_4(SH_2Θ_4)Θ_2 + N_2.$$

Sie bildet nach dem Umkrystallisiren aus Wasser weifse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen, und ist, wie die Sulfosalicylsäure, zweibasisch. Das neutrale Barytsalz, $€_7H_4(SBa_2Θ_4)Θ_2$, krystallisirt in schwerlöslichen Prismen. Durch starke Salpetersäure wird die Säure in Schwefelsäure und in Trinitrooxybenzoësäure zersetzt. — Beim Erhitzen für sich zersetzt sich die Schwefelsäure-Diazobenzoësäure etwas über 100° unter heftiger Gasentwickelung in freie Schwefelsäure, Sulfooxybenzoësäure und in eine neue, in Wasser unlösliche, sehr beständige Sulfosäure von der Formel $€_{14}H_{10}SΘ_8$.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 417.

Azobenzoësäure.

Die von A. Strecker (1) beschriebene Azobenzoësäure, $C_7H_5NO_2$, gehört, wie Griefs (2) darlegt, mit der verdoppelten Formel $C_{14}H_{10}N_2O_4$ in dieselbe Klasse von Stickstoffverbindungen, wie das Azobenzol, sofern beide nach Bildungsweise und allgemeinem chemischem Verhalten vollkommene Analogie darbieten, wie sich diefs aus nachstehenden Gleichungen ergiebt :

$$\underset{\text{Azobenzoësäure}}{C_{14}H_{10}N_2O_4} + H_2 = \underset{\text{Hydrazobenzoësäure}}{C_{14}H_{12}N_2O_4}.$$

$$\underset{\text{Azobenzol}}{C_{12}H_{10}N_2} + H_2 = \underset{\text{Hydrazobenzol}}{C_{12}H_{12}N_2}$$

$$\underset{\text{Hydrazobenzol}}{2\,C_{12}H_{12}N_2} = \underset{\text{Anilin}}{2\,C_6H_7N} + \underset{\text{Azobenzol}}{C_{12}H_{10}N_2}.$$

$$\underset{\text{Hydrazobenzoësäure}}{2\,C_{14}H_{12}N_2O_4} = \underset{\text{Amidobenzoësäure}}{2\,C_7H_7NO_2} + \underset{\text{Azobenzoësäure}}{C_{14}H_{10}N_2O_4}.$$

Azoxybenzoësäure.

Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzoësäure mit festem Kalihydrat entsteht, nach vorläufigen Mittheilungen von Griefs (3), unter Entwickelung von Ammoniak und Aldehyd eine neue zweibasische Säure, die *Azoxybenzoësäure*, $C_{14}H_{10}N_2O_5$, deren Kalisalz als röthliche Krystallmasse sich abscheidet. Die daraus durch Zersetzung mit Salzsäure erhaltene freie Säure bildet (nach der Entfärbung des Ammoniaksalzes mit Thierkohle) in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether schwer lösliche mikroscopische Nadeln oder Blättchen. Die neutralen Salze haben die allgemeine Formel $C_{14}H_8M_2N_2O_5$; das Baryt- und Silbersalz sind weifse krystallinische Niederschläge. Die Bildung der Säure entspricht der Gleichung :

$$\underset{\text{Nitrobenzoësäure}}{2\,C_7H_5(NO_2)O_2} + \underset{\text{Alkohol}}{3\,C_2H_6O} = \underset{\text{Azoxybenzoësäure}}{C_{14}H_{10}N_2O_5} + \underset{\text{Aldehyd}}{3\,C_2H_4O} + 3\,H_2O.$$

Die Beziehungen der vorstehend aufgezählten Stickstoffverbindungen zum Azobenzol einerseits und zur Azoben-

(1) Jahresber. f. 1863, 345. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 90. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 92; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 193, 289; Bull. soc. chim. [2] II, 378.

zoësäure anderseits ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

Azobenzol	Azobenzoësäure
$C_{12}H_{10}N_2$	$C_{12}H_{10}N_2, C_2O_4$.
Azoxybenzol	Azoxybenzoësäure
$C_{12}H_{10}N_2O$	$C_{12}H_{10}N_2O, C_2O_4$.
Hydrazobenzol	Hydrazobenzoësäure
$C_{12}H_{12}N_2$	$C_{12}H_{12}N_2, C_2O_4$.
Azobenzolschwefelsäure	unbekannt
$C_{12}H_{10}N_2SO_3$	$C_{12}H_{10}N_2SO_3, C_2O_4$.

Griefs knüpft hieran noch theoretische Erörterungen über Diazo- und Diazoamido-Verbindungen, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

Diazoamidobenzoësäure.

Die als eine Doppelsäure von Diazobenzoësäure und Amidobenzoësäure zu betrachtende Diazo-Amidobenzoësäure (1) bildet sich nach Griefs (2) unmittelbar beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Salpetersäure-Diazobenzoësäure und Amidobenzoësäure als schwerlösliche Verbindung:

Salpetersäure-Diazobenzoësäure		Amidobenzoësäure		Diazoamidobenzoësäure		Salpetersäure-Amidobenzoësäure
$C_7H_4N_2O_2, NHO_3$	+	$2\ C_7H_7NO_2$	=	$C_{14}H_{11}N_3O_4$	+	$C_7H_7NO_2, NHO_3$.

Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Salpetersäure-Diazobenzoësäure und Amidodracylsäure, oder von Salpetersäure-Diazodracylsäure (3) und Amidobenzoësäure (oder Amidodracylsäure) entsteht in derselben Weise eine Anzahl von Doppelsäuren, die mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_4N_2O_2\\C_7H_7NO_2\end{matrix}\right\}$ sämmtlich mit der Diazoamidobenzoësäure isomer und in den Eigenschaften sehr ähnlich sind. Die entsprechenden Doppelsäuren existiren auch in der Gruppe der Anissäure und Toluylsäure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 410. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 462. — (3) Die in weißen, sehr explosiven Prismen krystallisirende Salpetersäure-Diazodracylsäure wird in gleicher Weise wie die Salpetersäure-Diazobenzoësäure (Jahresber. f. 1861, 417) dargestellt.

Azobenzolschwefelsäure.

Erhitzt man nach P. Griefs (1) trockenes Azobenzol, $G_{12}H_{10}N_2$, einige Zeit mit rauchender Schwefelsäure und giefst dann die Lösung in nicht zu viel Wasser, so scheidet sich eine, in mehr Wasser völlig lösliche, neue Sulfosäure, die *Azobenzolschwefelsäure*, $G_{12}H_{10}N_2S\Theta_3$, aus, die beim Umkrystallisiren aus Wasser in grofsen orangegelben Blättern anschiefst. Die Salze dieser Säure sind meist schön krystallisirbar; das Silbersalz, $G_{12}H_9AgN_2,S\Theta_3$, krystallisirt in Täfelchen. Durch Behandlung der Azobenzolschwefelsäure mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung entsteht eine neue, in weifsen Nadeln krystallisirende Säure, wahrscheinlich von der Formel $G_{12}H_{12}N_2S\Theta_3$.

Bittermandelöl.

A. Peltz (2) beschreibt Seine, mit den Angaben Mich. Pettenkofer's (3) in Widerspruch stehenden Erfahrungen über die Darstellung von Bittermandelöl und Bittermandelwasser. Er fand, dafs nach Pettenkofer's Verfahren keine gröfsere Ausbeute an Blausäure und Bittermandelöl erhalten wird, als bei der Destillation des entölten, feingesiebten und mit 5 Th. kaltem Wasser macerirten Mandelpulvers durch eingeleitete Wasserdämpfe. Fraisse (4) beobachtete in einem Kirschlorbeerwasser, welches mit einem Kupferoxydsalz und einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt war, eine Ausscheidung von Kupfercyanürcyanid und von zwei dem Hydrobenzamid verwandten, aber ihrer Zusammensetzung nach nicht näher untersuchten Körpern.

Erwärmt man, nach P. Alexeyeff (5), wasser- und blausäurefreies Bittermandelöl mit Natriumamalgam zwei Tage lang im Kohlensäurestrom auf 100°, so entsteht eine gallertartige Masse, welche an Aether einen ölartigen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 89. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. III, 7, 37; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 75. — (3) Jahresber. f. 1862, 261. — (4) J. pharm. [3] XLVI, 27. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 347; J. pr. Chem. XCIII, 116; Chem. Centr. 1864, 830; Bull. soc. chim. [2] II, 461.

Bittermandelöl.

Körper abgiebt, während das Natronsalz der Benzoësäure (oder einer ihr sehr ähnlichen Säure) ungelöst bleibt. Der ölartige Körper ist gelb, unveränderlich an der Luft, nicht verbindbar mit zweifach-schwefligs. Natron, nur schwer durch Salpetersäure oxydirbar und beim Kochen mit Kali Benzoësäure, aber nicht die characteristische Färbung des Benzils gebend. Der Siedepunkt liegt bei etwa 314°; das spec. Gew. ist annähernd = 1,104 bei 10°. Aus den Analysen berechnet Alexeyeff vorläufig die Formel $C_{14}H_{10}O_2$, wonach der Körper mit dem Benzil so wie mit der von Olewinsky (1) durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf die Natriumverbindung des Bittermandelöls erhaltenen Verbindung isomer wäre.

E. Lippmann (2) versuchte vergeblich, durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf die gelbe gallertartige Natriumverbindung des Bittermandelöls das Radical Benzoyl zu isoliren. Neben Chlornatrium entstand ein schwerer ölartiger Körper, dessen Zusammensetzung (72,8 pC. C und 5,89 pC. H) nicht mit der des Benzoyls übereinstimmte. Bei einem zweiten Versuch zeigte das gebildete Oel die Zusammensetzung des Benzylalkohols.

Nitrobenzil.

Desoxydirtes Benzoïn (Desoxybenzoïn) (3) löst sich nach N. Zinin (4) beim längeren Sieden mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zu einer Flüssigkeit, welche neben Nitrobenzoësäure und etwas Benzil einen, durch viel heifses Wasser fällbaren, gelben Körper enthält. Derselbe gelbe Körper entsteht auch, wenn man Benzoïn (nicht mehr als 10 Grm.) bei 0° in Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. (30 Grm.) einträgt und die gebildete Lösung sogleich in kaltes

(1) Jahresber. f. 1861, 401 (wo die Formel $C_{28}H_{20}O_4$ in $C_{28}H_{10}O_4$ umzuändern ist). — (2) J. pr. Chem. XCI, 43; Chem. Centr. 1864, 560; Bull. soc. chim. [2] I, 363. — (3) Jahresber. f. 1862, 264. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. VII, 61; Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 158; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 297; J. pr. Chem. XCI, 272; Chem. Centr. 1864, 791; Bull. soc. chim. [2] I, 465.

Nitrobenzil. Wasser giefst. Der hierbei ausgeschiedene, anfangs ölartige, beim Auswaschen mit Wasser aber erhärtende, fast farblose Körper löst sich in seinem gleichen Gewicht Aether und setzt sich daraus in schwefelgelben, aus Blättern oder Nadeln bestehenden Körnern ab, welche jetzt in Aether viel schwieriger, noch weniger in Alkohol und gar nicht in Wasser löslich sind. Die durch Umkrystallisiren zuerst aus Aether und Alkohol, dann aus starker Salpetersäure, schliefslich aus reinem Alkohol gereinigte (etwas mehr als die Hälfte des Benzoïns betragende) Verbindung schmilzt bei 110°, destillirt unter theilweiser Zersetzung, löst sich in 30 Th. siedendem 85 procentigem, in 27 Th. 92 procentigem Alkohol und hat die Zusammensetzung des *Nitrobenzils*, $C_{14}H_9NO_4$. Vermischt man die heifs gesättigte alkoholische Lösung desselben mit alkoholischer Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction, so scheidet sich beim Erkalten ein fast farbloses, nadelförmiges Kalisalz ab, welches sich leicht in ($2^1/_2$ Th.) siedendem Wasser, aber nur wenig in starker Kalilauge oder starkem Alkohol löst. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_7H_4KNO_2$. Das dem Kalisalz ähnliche Ammoniaksalz krystallisirt am besten aus wässeriger Lösung; das durch Vermischen der heifsen Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum entstehende Barytsalz, $C_7H_4BaNO_2$, ist ein krystallinischer Niederschlag; das Silbersalz, $C_7H_4AgNO_2$, ist pulverförmig, leicht in Ammoniak löslich. Beim Erhitzen zerfallen die Salze theils unter schwacher Verpuffung unter Entwickelung gelbbrauner, nach Anilin und Azobenzid riechender Dämpfe. Die aus der verdünnten Lösung des Kalisalzes durch Salpetersäure abgeschiedene Säure hat die Zusammensetzung der *Azobenzoësäure*, $C_7H_5NO_2$ (1). Sie ist ein gallertartiger, zu einer gelblichen Masse eintrocknender Niederschlag, der sich (unter

(1) Vgl. Jahresber. f. 1863, 345; auch diesen Bericht 344 und 352.

Bildung einer neuen Säure) nur in siedender Salpetersäure löst. — Die Flüssigkeit, aus welcher sich das azobenzoës. Kali abgeschieden hat, enthält noch ein anderes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Kalisalz, dessen Säure (nach der Analyse des Silbersalzes Oxybenzoësäure) durch fractionirtes Fällen mit verdünnter Salpetersäure und Umkrystallisiren der hellen gefärbten Niederschläge aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten wird. Die namentlich in heifsem Wasser leicht lösliche Säure krystallisirt in farblosen, aus sternförmig verwachsenen Nadeln bestehenden Körnern; das Kali-, Ammoniak- und Barytsalz sind leicht löslich; das Silbersalz, $C_7H_5AgO_3$, ist ein weifser pulveriger Niederschlag, der unter Bräunung aus heifsem Wasser in blätterigen Krystallen anschiefst. Zinin giebt hiernach für das Zerfallen des Nitrobenzils durch Aetzkali die Gleichung :

Nitrobenzil | Azobenzoës. Kali | Oxybenzoës. Kali

$$C_{14}H_9NO_4 + 2\,KHO = C_7H_4KNO_2 + C_7H_5KO_3 + H_2O.$$

Nitrobenzil.

Hippursäure.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von R. Otto (1) bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Hippursäure in alkalischer Lösung neben Glycocoll und verschiedenen Zwischenproducten ein ölartiger, in Aether nur theilweise löslicher Körper. Der in Aether unlösliche, aber leicht in Alkohol und in Alkalien lösliche Theil desselben entspricht der Formel $C_{18}H_{24}N_2O_6$; er zerfällt beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in Glycocoll und in eine braune ölartige Säure, $C_{14}H_{16}O_6$. Der in Aether und auch in Weingeist leicht lösliche Theil, $C_{16}H_{19}NO_4$, zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure in Glycocoll, Benzylchlorür und eine der Benzoësäure ähnliche Säure $C_{14}H_{14}O_3$.

Dibromhomotoluylsäure.

E. Erlenmeyer (2) hat gezeigt, dafs das im Jahres-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 271; Chem. Centr. 1865, 174. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 545.

Dibromhomotoluylsäure.

bericht f. 1863, 351 ff. erwähnte, durch Einwirkung von Wasser auf Dibromhomotoluylsäure (Schmitt's Dibromcumoylsäure) entstehende, aromatisch riechende Oel die Zusammensetzung des *Monobromstyrols*, Θ_8H_7Br, hat. Das von Stenhouse durch Einwirkung von Chlor auf Zimmtsäure erhaltene Oel ist, wie es scheint, die entsprechende Chlorverbindung Θ_8H_7Cl. Leitet man Wasserdampf in die in wenig Wasser vertheilte Dibromhomotoluylsäure, so wird nur der kleinere Theil derselben unter Kohlensäureentwickelung (und wahrscheinlich unter vorangehender Bildung von Monobromzimmtsäure) in das bromhaltige Oel zersetzt; der gröfsere Theil geht dabei in eine wahrscheinlich nach der Formel $\Theta_9H_9Br\Theta_3$ zusammengesetzte Säure über, welche in wasserhaltigen, dem rhombischen System angehörenden und leicht schmelzbaren Krystallen anschiefst und vielleicht zur Melilotsäure oder Cumarsäure in Beziehung steht. — Setzt man in einem verschliefsbaren Gefäfse 10 Grm. gepulverter Zimmtsäure während 8 Tagen dem Dampf von flüssigem Brom aus, so erhält man etwa 21 Grm. eines gelbrothen Products, welches nach dem Auflösen in Weingeist, Fällen und Auswaschen mit kaltem Wasser aus reiner Dibromhomotoluylsäure, $\Theta_9H_8Br_2\Theta_2$, besteht.

Nitranisinsäure.

P. Alexeyeff (1) stellt jetzt für die schon im Jahresbericht für 1862, 269 erwähnte, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitranisinsäure entstehende amorphe, orangegelbe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Säure die Formel $\Theta_8H_7N\Theta_3$ (bei 120° getrocknet) auf. Das je nach dem Wassergehalt rothe oder gelbe krystallinische Barytsalz ist bei 100° = $\Theta_8H_6BaN\Theta_3 + H_2\Theta$, bei 120° = $2\,\Theta_8H_6BaN\Theta_3 + H_2\Theta$. — In saurer Lösung wirkt Natriumamalgam auf nitranisins. Aethyl nicht ein; bei Gegen-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 343; Bull. soc. chim. [2] II, 460; Chem. Centr. 1864, 847; J. pr. Chem. XCIII, 114.

wart von Ammoniak entsteht aber eine röthliche, nicht näher untersuchte Verbindung. — Die Nitranisinsäure erhält man am besten (frei von Nitranisol und Chrysanissäure) durch Eintragen von Anisinsäure in schwach erwärmte rauchende Salpetersäure, Fällen mit Wasser, Lösen in Ammoniak und Zersetzen des Ammoniaksalzes mit Salpetersäure.

Chlorkohlensäure. Chlorkohlensäure bildet sich, nach J. Schiel (1), wenn ein vollkommen trockenes Gemenge von Chlor und Kohlensäure durch ein mit Kohlenstückchen gefülltes glühendes Porcellanrohr geleitet wird.

Glycolsäure. E. Erlenmeyer und Fr. Hoster (2) haben über das Vorkommen der Glycolsäure im Pflanzenreich Versuche angestellt. Sie erhielten aus dem Safte unreifer Trauben ein Kalksalz, das sich wie glycols. Kalk verhielt und annähernd der Formel $Є_2H_3CaΘ_3 + 2HΘ$ entsprach. Aufserdem fand sich in dem Traubensaft auch Oxalsäure und mit Wahrscheinlichkeit Ameisensäure.

Glycols. Kalk bildet, nach N. Jazukowitsch (3), wie der milchs. Kalk mit Chlorcalcium ein Doppelsalz, das zur Nachweisung und Abscheidung der Glycolsäure dienen kann. Man erhält dasselbe ebensowohl durch Stehenlassen einer stark verdampften Mischung von glycols. Kalk (dessen Säure aus Glycol abstammt) und überschüssigem Chlorcalcium, als durch Kochen von Benzoglycolsäure mit Salzsäure, Neutralisiren der von der Benzoësäure abfiltrirten Lösung mit Kalk und Verdampfen zum Syrup. Das Salz ist $C_4H_3CaO_6 + CaCl + 6HO$ und bildet grofse durchsichtige octaëdrische Krystalle, die sich an der Luft oder über Schwefelsäure nicht verändern,

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 220. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 212; J. pr. Chem. XCI, 255. — (3) Aus N. Sokoloff's und A. Engelhardt's chem. Journ. (Petersburg 1859) I, 142 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 82.

Glycolsäure. schon bei 70° 5HO, aber den Rest des Wassers nur unvollständig bei 180° verlieren und bei 200° sich zersetzen.

A. Kekulé (1) hat das Verhalten einiger mehratomiger Säuren, namentlich der Glycolsäure, Milchsäure, Aepfelsäure und Weinsäure gegen Bromwasserstoff untersucht, um die leicht erkennbaren und von Ihm hervorgehobenen Beziehungen dieser Säuren und ihrer bromhaltigen Derivate (Bromessigsäure, Brompropionsäure, Monobrombernsteinsäure) zum Alkohol, Glycol, Glycerin und deren Bromwasserstoff-Aethern darzulegen. Die mit Milchsäure, Aepfelsäure und Weinsäure gewonnenen Resultate sind bei diesen Säuren angeführt. Die Einwirkung der Bromwasserstoffsäure (vgl. S. 147) erfolgt bei den genannten Säuren nach den Gleichungen :

Glycolsäure — Bromessigsäure

$$C_2H_4O_3 + HBr = H_2O + C_2H_3BrO_2.$$

Milchsäure — Brompropionsäure

$$C_3H_6O_3 + HBr = H_2O + C_3H_5BrO_2.$$

Aepfelsäure — Monobrombernsteinsäure

$$C_4H_6O_5 + HBr = H_2O + C_4H_5BrO_4.$$

Aus Weinsäure entsteht nicht Dibrombernsteinsäure, wie zu vermuthen war, sondern ebenfalls Monobrombernsteinsäure. — Erwärmt man Glycolsäure mit kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure 2 Tage auf 100°, so entzieht Aether dem Röhreninhalt reine, bei 205 bis 208° siedende Bromessigsäure. Dieselbe geht durch Natriumamalgam in Essigsäure, durch Kochen mit Kalk in Glycolsäure und durch weingeistiges Ammoniak in Glycocoll über. Bezüglich der von Drechsel (2) angenommenen Existenz

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 11; im Ausz. J. pr. Chem. XCIII, 19; Chem. Centr. 1864, 664; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 310; Ann. ch. phys. [4] II, 473; Bull. soc. chim. [2] II, 369 (mit einer Prioritätsreclamation von A. Wurtz, bezüglich der Function der basischen Wasserstoffatome der Milchsäure u. s. w.); Chem. News IX, 210. — (2) Jahresber. f. 1863, 358.

zweier verschiedenen Glycolsäuren deutet Kekulé an, dafs er dieselbe noch nicht für erwiesen erachte.

Diglycolsäure.

Ausgehend von der durch nachstehende Formeln versinnlichten Ansicht, dafs die Diglycolsäure (1) als Glycolsäure zu betrachten sei, in welcher 1 Atom Wasserstoff durch Aciglycolyl vertreten ist, hat W. Heintz (2) mit Erfolg versucht, die Diglycolsäure durch Behandlung mit Jodwasserstoff rückwärts in Glycolsäure zu verwandeln :

Glycolsäure	Diglycolsäure
$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right\}O\\H\end{matrix}\right\}O$

Aus den Gleichungen : $C_4H_6O_5 + 2HJ = C_2H_4O_3 + C_2H_4O_3 + 2J$ und $C_4H_6O_5 + 4HJ = 2C_2H_4O_2 + H_2O + 4J$ ist ersichtlich, dafs aus Diglycolsäure, je nach dem Verhältnifs des einwirkenden Jodwasserstoffs, entweder Glycolsäure und Essigsäure, oder nur die letztere entstehen kann, und in der That bildet sich auch beim Erhitzen von Diglycolsäure mit einem Ueberschufs von Jodwasserstoffsäure auf 120° nur Essigsäure, bei Anwendung eines Ueberschusses von Diglycolsäure dagegen ein Gemenge von Essigsäure und Glycolsäure, welche letztere demnach als intermediäres Product der Reaction auftritt. Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Diglycolsäure bei 130 bis 140° entsteht als Hauptproduct Glycolsäure neben Spuren von Essigsäure. Dafs hierbei die Säuren und nicht blofs das Wasser den zersetzenden Einflufs ausüben, geht daraus hervor, dafs eine wässerige Lösung von Diglycolsäure (oder auch von Amoxacetsäure) beim Erhitzen auf 130 bis 140° keine Zersetzung erfährt. — Der in der Wärme krystallisirte diglycols. Kalk hat die Formel $C_4H_4Ca_2O_5 + 3H_2O$. — Heintz spricht die

(1) Jahresber. f. 1859, 362; f. 1860, 445; f. 1861, 440, 445 ff. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1865, 8; Bull. soc. chim. [2] III, 195.

Vermuthung aus, die Diglycolsäure sei möglicherweise isomer mit der Isomalsäure (1).

Aethyl-glycolamid.

W. Heintz (2) hat ferner drei isomere, nach der Formel $C_4H_9NO_2$ zusammengesetzte Körper, das Aethylglycolamid, das Aethylglycocoll und das Aethoxacetamid dargestellt (3). Ihre Bildung entspricht den nachstehenden Gleichungen :

Glycolsäureäther — Aethylamin — Aethylglycolamid — Alkohol

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}CO\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\ H\end{matrix}\right\}O\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CO\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\ H\end{matrix}\right\}O\\ C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Monochloressigsäure — Aethylamin — Aethylglycocoll — Chloräthylammonium

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}CO\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\ Cl\end{matrix}\right\}O\\ H\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CH_2\\ \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O\\ C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N + N, C_2H_5, H_3Cl$$

Aethoxacets. Aethyl — Ammoniak — Aethoxacetamid — Alkohol

$$\text{III.}\quad \left.\begin{matrix}CO\\ \left.\begin{matrix}C_2H_4\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NH_3 = \left.\begin{matrix}CO\\ \left.\begin{matrix}CH_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Zur Darstellung des *Aethylglycolamids* läfst man eine alkoholische Lösung von reinem Aethylamin und reinem gly-

(1) Jahresber. f. 1863, 378. H. Kämmerer (Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 372) zählt in Folge dieser Vermuthung von Heintz diejenigen Unterschiede in den Eigenschaften beider Säuren auf, aus welchen mit Bestimmtheit ihre Nichtidentität hervorgeht. Wir verweisen einstweilen auf diese Zusammenstellung, die durch die ausführliche Untersuchung der Isomalsäure wohl noch ergänzt wird. — (2) Bezüglich des Aethylglycolamids, Aethylglycocolls und Aethoxacetamids : Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 27; Arch. Pharm. [2] CXIX, 21; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XXIII, 89; Chem. Centr. 1864, 567; Bull. soc. chim. [2] II, 380. Bezüglich der Verbindungen des Aethylglycocolls und der Aethyldiglycolamidsäure : Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 1; Chem. Centr. 1865, 244. — (3) Eine vierte isomere Verbindung wäre der dem Lactäthylamid (Jahresber. f. 1861, 376) homologe, wahrscheinlich direct aus Glycolid und Aethylamin entstehende Körper.

cols. Aethyl über Schwefelsäure verdunsten und erhitzt den syrupartigen Rückstand in einem Luftstrom anhaltend auf 120°. Es ist syrupartig, siedet bei 250°, färbt sich dabei roth und zersetzt sich mit Alkalien schon in der Kälte in Aethylamin und glycols. Salz. Beim Kochen mit Wasser erleidet es keine Veränderung; mit Salzsäure verdampft entsteht eine syrupartige, keine Glycolsäure enthaltende Verbindung.

Aethylglycocoll. (Aethylglycolamidsäure.)

Aethylglycocoll (Aethylglycolamidsäure) bildet sich (neben Aethyldiglycolamidsäure, vgl. S. 365) beim längeren Kochen von Monochloressigsäure mit überschüssigem Aethylamin. Verdampft man das Product mit einem Ueberschufs von Bleioxydhydrat zur Trockne und behandelt dann den Rückstand mit siedendem Wasser, so erhält man eine Lösung A, neben Aethylglycocoll etwas äthydiglocolamids. Blei enthaltend, und ein unlösliches Bleisalz B, hauptsächlich aus äthyldiglycolamids. Blei bestehend. Nach dem Verdampfen der Lösung A und Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol bleibt noch etwas von dem Bleisalz B ungelöst, während das Aethylglycocoll neben anderen die Krystallisation verhindernden Materien in Lösung geht. Dieselbe wird (nach der Entfernung des Bleis mittelst Schwefelwasserstoff) mit Barytwasser erwärmt, der Baryt mit schwefels. Kupfer ausgefällt, das Filtrat mit Kupferoxydhydrat gekocht und nach dem Verdampfen mit Alkohol und Aether versetzt. Das hierbei sich ausscheidende Aethylglycocollkupfer liefert, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in siedender Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das reine Aethylglycocoll. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in undeutlichen Blättern, aus der syrupdicken Lösung über Schwefelsäure in kleinen rechtwinkeligen Tafeln mit abgestumpften Ecken und Winkeln von 128° bis 129° und von 141° bis 142°. Es schmeckt süfslich, etwas scharf, fast metallisch, schmilzt erst oberhalb 160° unter Zersetzung und zerfliefst an der Luft. Verdampft man die

Aethylglycocoll. (Aethylglycolamidsäure.)

salzs. Lösung im Wasserbad, so bleibt *salzs. Aethylglycocoll*, $G_4H_9NO_2$, HCl, welches leicht in heifsem absolutem Alkohol wie in Wasser löslich ist und beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt. Die Krystalle gehören dem geraden rhombischen System an und zeigen die Combination $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . 0P . (n)\bar{P}\infty . (n)\breve{P}\infty$. Sie erscheinen gewöhnlich als durch Vorherrschen von 0P abgeplattete Tafeln mit abgestumpften Ecken. Neigung von $\infty P : \infty P$ im makrodiagonalen Hauptschnitt = 83°,20′; $(n)\bar{P}\infty : 0P$ = 126°,40′; $(n)\breve{P}\infty : 0P$ = 112°,50′. Es reagirt sauer, schmilzt bei etwa 180° und sublimirt bei etwa 200° unter theilweiser Zersetzung. *Aethylglycocollplatinchlorid*, $G_4H_9NO_2$, HCl, $PtCl_2 + 3H_2O$, krystallisirt aus Wasser in grofsen orangerothen Krystallen, welche an der Luft oberflächlich matt und zuletzt undurchsichtig werden und genaue Messungen defshalb nicht zulassen; es sind schiefe rhombische Prismen von etwa 64°; auf der scharfen, häufig gerade abgestumpften Prismakante ist die schiefe Endfläche unter einem Winkel von etwa 110° gerade aufgesetzt. (Diese schiefe Endfläche und die Abstumpfung der scharfen Prismakante waren immer nur in einer Fläche deutlich.) Durch sehr entwickelte seitliche Zuschärfungsflächen, welche über der schiefen Endfläche unter einem Winkel von etwa 76° geneigt sind, erhalten die Krystalle das Ansehen von stumpfen Rhombenoctaëdern. *Aethylglycocollquecksilberchlorid*, $G_4H_9NO_2 + 4\,HgCl$, bildet sich beim Vermischen von Aethylglycoll mit Quecksilberchlorid als krystallinischer Niederschlag, der aus heifsem Wasser in kleinen rhombischen Prismen anschiefst. Beim Auflösen desselben in Salzsäure bildet sich die sehr leicht in Wasser und in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche syrupartige Verbindung $G_4H_9NO_2$, HCl + HgCl. *Aethylglycocollkupfer*, $G_4H_8CuNO_2 + 2H_2O$, ist sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol, aber nicht in Aether löslich; es krystallisirt in schiefen, wie es scheint triklinometrischen Prismen von der Combination $\infty,'P,' . \infty\breve{P}\infty . \infty\bar{P}\infty$.

n$\check{P}\infty$, durch Vorherrschen von $\infty\check{P}\infty$ gewöhnlich tafelartig ausgebildet. Im Mittel mehrerer Messungen wurden beobachtet die Neigungen von $\infty,'P : \infty P,'$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 118°,50′; $\infty,'P : \infty\bar{P}\infty$ = 146°,43′; $\infty P,' : \infty\bar{P}\infty$ = 152°,10′; $\infty P,' : \infty\check{P},'\infty$ = 120°,52′; $\infty\bar{P}\infty : \infty\check{P}_{,}'\infty$ = 92°,30′; $0P : \infty\bar{P}\infty$ = 79°,20′. *Jodwasserstoffs. Aethylglycocoll* ist wasserfrei, zerfliefslich, unlöslich in Aether und krystallisirt ähnlich der Salzsäureverbindung.

Aethoxacetamid.

Aethoxacetamid bildet sich beim freiwilligen Verdampfen einer etwas Alkohol enthaltenden Mischung von äthoxacets. Aethyl (1) mit überschüssigem Ammoniak in grofsen prismatischen Krystallen, welche nicht zerfliefslich, aber in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Es schmeckt nicht süfs, schmilzt schon unter 100°, erstarrt wieder krystallinisch und sublimirt in nadelförmigen Krystallen. Beim Verdampfen mit Salzsäure oder Barytwasser zerfällt es in Ammoniak und in Aethoxacetsäure.

Aethyldiglycolamidsäure.

Die, wie oben erwähnt, aus Monochloressigsäure und Aethylamin neben Aethylglycocoll entstehende *Aethyldiglycolamidsäure*,

$$\mathrm{C_6H_{11}NO_4} = \left.\begin{matrix} \mathrm{C_2H_5} \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_2O} \\ \mathrm{C_2H_2O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{H} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} \end{matrix}\right\}\mathrm{N}$$

wird durch Zersetzung des unlöslichen Bleisalzes B mit Schwefelwasserstoff, Umwandlung der noch nicht reinen Säure in das krystallisirbare Kupfersalz und nochmalige Zerlegung dieses letzteren mit Schwefelwasserstoff erhalten.

(1) Das in geringer Menge auch bei der Destillation von Aethoxacetsäure (Jahresber. f. 1861, 448) entstehende *äthoxacets. Aethyl*, $\mathrm{C_6H_{12}O_3}$, wird nach Heintz in gröfserer Menge durch längeres Erhitzen von 1 Aeq. äthoxacets. Natron, 1 Aeq. Jodäthyl und etwas Alkohol als farblose, süfslich schmeckende, bei 155° siedende, in viel Wasser lösliche Flüssigkeit erhalten. Die berechnete Dampfdichte ist = 4,559 (gef. 4,560).

Sie krystallisirt in luftbeständigen kurzen rhombischen, zuweilen zu Zwillingen verwachsenen Prismen von 100° bis 100°,30′, meistens in Combination mit einem schief auf die Prismenflächen aufgesetzten Octaëder, an dessen Stelle öfter auch eine schiefe Endfläche auftritt. Gut ausgebildete, zu genauen Messungen geeignete Krystalle wurden wegen der geringen Menge des Materials nicht erhalten. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, nur wenig in Alkohol und gar nicht in Aether; beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung. *Aethyldiglycolamids. Kupfer*, $C_6H_9Cu_2NO_4$, bildet sich beim Kochen der freien Säure mit Kupferoxydhydrat und krystallisirt in blauen, mikroscopischen quadratischen Tafeln, welche sich nur schwer in Wasser und noch weniger in Alkohol lösen. Seine wässerige Lösung wird nur durch Zinnchlorid und salpeters. Quecksilberoxydul gefällt.

Glycolinsäure.

S. Friedländer (1) hat gezeigt, dafs bei der Behandlung von mit 3 Th. absolutem Alkohol vermischtem Oxaläther mit Natriumamalgam nicht der (mit reinem Oxaläther sich bildende) Löwig'sche Desoxalsäureäther (2) entsteht, sondern neben anderen nicht näher untersuchten Producten das Natronsalz einer neuen, *Glycolinsäure* genannten Säure. Zur Gewinnung dieses Salzes läfst man die unter Abkühlung mit Natriumamalgam bis zur Bildung einer salbenartigen Masse versetzte Mischung des Oxaläthers mit Alkohol 12 bis 24 Stunden stehen. Behandelt man nun mit Aether und schüttelt mit Wasser, so bildet sich (neben einer gelben, wenig eines nach Zimmtöl riechenden Körpers enthaltenden ätherischen Lösung) ein grauer schmieriger Niederschlag, der mit wenig Wasser übergossen oxals. Natron zurückläfst, während die gelbgefärbte alkalische Lösung durch wiederholtes Verdampfen und Vermischen mit Alkohol von oxals. und

(1) J. pr. Chem. XCIII, 65; Zeitschr. Chem. 1865, 18; Bull. soc. chim. [2] III, 191. — (2) Jahresber. f. 1861, 597.

Glycolinsäure.

kohlens. Natron befreit, aus der letzten Mutterlauge *glycolins.* Natron, $\text{Є}_2H_3Na\text{Θ}_4 + H_2\text{Θ}$, in sternförmig gruppirten, luftbeständigen Nadeln und Säulen liefert. Das bei 18^0 in 0,66 Th. Wasser, in absolutem Alkohol aber fast ganz unlösliche Salz verliert bei 100^0 alles Krystallwasser (13,6 pC.). Die Glycolinsäure, $\text{Є}_2H_4\text{Θ}_4 + 4^1/_2 H_2\text{Θ}$, erhält man durch Zersetzung des in schwachem Weingeist gelösten Natronsalzes mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure und mehrmaliges Umkrystallisiren der vom oxals. Natron getrennten Säure aus Alkohol. Sie scheidet sich beim Verdunsten über Schwefelsäure als strahlige, an der Luft zerfliefsliche Masse ab, welche bei 100^0 unter Verlust des Krystallwassers (46,8 pC.) zähe und durchsichtig wird, aus der Lösung aber wieder krystallisirt. Sie ist nicht flüchtig, leicht löslich in Wasser und Weingeist, schmeckt stark sauer und wird von concentrirter Schwefelsäure erst oberhalb 100^0 zersetzt. Die Salze sind, mit Ausnahme des Silber- und Quecksilbersalzes, alle in Wasser leicht löslich. Die Darstellung saurer Salze gelang nicht. Das Kalisalz, $\text{Є}_2H_3K\text{Θ}_4 + H_2O$, bildet krystallinische zerfliefsliche Krusten; das Kalksalz, $\text{Є}_2H_3Ca\text{Θ}_4 + 7 H_2\text{Θ}$, nadelförmige, moosartig gruppirte Krystalle; das Barytsalz, $\text{Є}_2H_3Ba\text{Θ}_4$, ein krystallinisches Pulver; das Kupfersalz, $\text{Є}_2H_3Cu\text{Θ}_4 + 2 H_2\text{Θ}$, blaugrüne, zerfliefsliche, sternförmig gruppirte Nadeln; das Silbersalz $\text{Є}_2H_3Ag\text{Θ}_4$, einen voluminösen, krystallinischen Niederschlag oder auch deutliche, dem Axinit ähnliche Krystalle. Die Glycolinsäure ist als einbasische aber wahrscheinlich dreiatomige Säure vielleicht der Glycerinsäure homolog; sie hat dieselbe Zusammensetzung wie die Glyoxylsäure.

Milchsäure.

Erhitzt man, nach A. Kekulé (1), Milchsäure in einem Strom von gasförmiger Bromwasserstoffsäure auf 180 bis 200^0, so destillirt etwas Brompropionsäure über. Zweck-

(1) In der S. 360 angef. Abhandl.

mäfsiger erhitzt man die Milchsäure mit etwas mehr als dem gleichen Vol. kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren einige Tage auf 100°, schüttelt dann das Product mit alkoholfreiem Aether und unterwirft den in Aether gelösten Theil der Destillation. Aus dem oberhalb 180° übergehenden Antheil läfst sich viel Brompropionsäure gewinnen. Bisweilen erzeugt sich, neben dieser, Kohlenoxyd und wenig einer bromhaltigen, angenehm riechenden Flüssigkeit; behandelt man das Product mit alkoholhaltigem Aether, so bildet sich viel brompropions. Aethyl. Die aus Milchsäure dargestellte *Brompropionsäure*, $Є_3H_5BrΘ_2$, siedet bei 202° (corrig. 205°,5) und erstarrt bei — 17° zu einer strahlig krystallinischen Masse. Sie verwandelt sich mit Natriumamalgam in Propionsäure und beim Kochen mit Zinkoxyd in Milchsäure, deren Zinksalz, $Є_3H_5ZnΘ_3$, $1^1/_2\ H_2Θ$, beim Erkalten herauskrystallisirt. Mit weingeistigem Ammoniak erwärmt entsteht Alanin, neben Bromammonium.

Monosulfomilchsäure.

C. Schacht (1) hat die der Monosulfoglycolsäure (2) homologe *Monosulfomilchsäure* dargestellt. Man sättigt das Gemenge von Chlorlactyl und Phosphoroxychlorid (wie es durch Destillation von milchs. Kalk und Phosphorsuperchlorid erhalten wird) in wässeriger Lösung mit kohlens. Natron und erhitzt, nach dem Verdampfen mit einer dem verbrauchten milchs. Salz äquivalenten Menge von Kaliumsulthydrat, die Salzmasse 4 bis 5 Stunden etwas über 100°. Das nach der Gleichung $\left.\begin{matrix}Є_3H_4Θ \\ K\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Θ \\ Cl\end{matrix}$ + $\left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}S$ = KCl + $\left.\begin{matrix}Є_3H_4Θ \\ KH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Θ \\ S\end{matrix}$ gebildete Kalisalz wird in Wasser gelöst, mit salzs. Gas gesättigt, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit etwas überschüssigem Ammoniak versetzt und bei starker Verdünnung mit essigs.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 1; J. pr. Chem. XCIV, 45; Chem. Centr. 1864, 551; Bull. soc. chim. [2] I, 371; Phil. Mag. [4] XXVII, 505. — (2) Jahresber. f. 1862, 293.

Monosulfomilchsäure.

Blei gefällt. Der mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat zur Verjagung der Salzsäure wiederholt mit Wasser verdampft, die Lösung heifs mit kohlens. Baryt gesättigt und das vom phosphors. Baryt abfiltrirte Barytsalz von Neuem mit essigs. Blei unter Zusatz von etwas Ammoniak ausgefällt. Das Bleisalz liefert durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen im Wasserbade die reine Monosulfomilchsäure in breiten, besenartig vereinigten Nadeln, welche bei 100° schmelzen, beim Erkalten krystallinisch erstarren und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Das Kalisalz krystallisirt in breiten, äufserst leicht zerfliefslichen Blättchen, das Barytsalz, $\left.\begin{matrix}€_3H_4\Theta \\ HBa\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S \\ \Theta\end{matrix}$, in blumenkohlartigen, leicht in Wasser aber nicht in Alkohol löslichen Massen; das Bleisalz und das Silbersalz, $\left.\begin{matrix}€_3H_4\Theta \\ HAg\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S \\ \Theta\end{matrix}$, sind weifse amorphe Niederschläge. Durch gelindes Verdampfen von Monosulfomilchsäure mit sehr verdünnter Salpetersäure bildet sich die (von Buckton und Hofmann mittelst Propionamid und Schwefelsäure schon erhaltene) Propionschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}S\Theta \\ €_3H_4\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$. — Sättigt man die wässerige Lösung des Gemenges von Chlorlactyl und Phosphoroxychlorid in der Kälte mit kohlens. Natron, so erhält man nach mehrstündigem Erhitzen der Lösung mit Kaliumsulfhydrat durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure eine andere Säure, die *Monosulfodilactinsäure*, welche sich als ölartige, durch Lösen in Aether zu reinigende Schicht abscheidet. Sie ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich und nicht krystallisirbar. Das Kalisalz, $\left.\begin{matrix}(€_3H_4\Theta)_2 \\ HK\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_2 \\ S\end{matrix}$, ist zerfliefslich und nur schwierig krystallisirbar; das Barytsalz, $\left.\begin{matrix}(€_3H_4\Theta)_2 \\ HBa\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_2 \\ S\end{matrix}$, ist weifs, amorph, in Wasser leicht löslich.

Durch Oxydation dieser Säure mit verdünnter Salpetersäure entsteht *Dipropionschwefelsäure*, deren Barytsalz, $\left.\begin{matrix}SO\\(C_3H_4O)_2\\Ba_2\end{matrix}\right\}O_4$, ein weifses amorphes Pulver darstellt.

Glycerinsäure.

W. Moldenhauer (1) hat einige Umwandlungsproducte der Glycerinsäure untersucht. Bei der Darstellung dieser Säure nach dem von Beilstein (2) angegebenen Verfahren ist es zweckmäfsig, das rohe glycerins. Blei zur Entfernung eines Gehalts an Glycerin wiederholt umzukrystallisiren. Erhitzt man möglichst concentrirte Glycerinsäure mit in der Kälte gesättigter Jodwasserstoffsäure mehrere Stunden auf 100°, so entsteht nach der Gleichung: $C_3H_6O_4 + 3HJ = C_3H_5JO_2 + 2H_2O + J_2$ Jodpropionsäure, die durch Krystallisation leicht rein erhalten werden kann. Destillirte Jodwasserstoffsäure zeigt unter 200° keine Einwirkung auf Glycerinsäure; oberhalb 200° bilden sich secundär Milchsäure und Propionsäure. Die Jodpropionsäure verwandelt sich durch Behandlung mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser sehr leicht in Propionsäure; kocht man dieselbe eine Viertelstunde lang mit Wasser und Silberoxyd, so entsteht neben Jodsilber (und reducirtem Metall) Milchsäure, deren Silbersalz aus dem verdampften Filtrat durch Alkohol abgeschieden werden kann. Die von Beilstein (3) durch Kochen der Jodpropionsäure mit Basen erhaltene Hydracrylsäure, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist demnach ein intermediäres Product der Reaction, welches nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4C_3H_6O_3$ durch Kochen mit Alkalien oder auch kohlens. Salzen leicht in Milchsäure übergeht. Durch Natriumamalgam erfolgt diese Umwandlung schon in der Kälte. Bei der trockenen Destillation liefert die Hydracrylsäure

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 323; im Ausz. Ann. ch. phys. [4] III, 459; Bull. soc. chim. [2] III, 201. — (2) Jahresber. f. 1861, 668. — (3) Jahresber. f. 1862, 244.

wie auch ihre Salze (aber nicht die Milchsäure) Acrylsäure. Unterwirft man Glycerinsäure der trockenen Destillation, so geht zuerst Brenztraubensäure, dann unter gleichzeitiger Kohlensäureentwickelung krystallisirende Brenzweinsäure (neben dem ölartigen Anhydrid der letzteren) über, entsprechend den Gleichungen :

$$\underset{\text{Glycerinsäure}}{C_3H_6O_4} - H_2O = \underset{\text{Brenztraubensäure}}{C_3H_4O_3}.$$

$$\underset{\text{Brenztraubensäure}}{2\ C_3H_4O_3} - CO_2 = \underset{\text{Brenzweinsäure}}{C_5H_8O_4}.$$

Oxalsäure.

E. J. Maumené (1) hat gezeigt, dafs beim Reinigen der Oxalsäure durch Umkrystallisiren die zuerst anschiefsenden Krystalle stets am reichsten an dem schwerer löslichen sauren Kalisalz sind. Man erhält daher die reine Säure am besten in der Art, dafs man die käufliche in so viel Wasser löst, dafs beim Erkalten etwa 10 bis 20 pC. herauskrystallisiren. Die Mutterlauge wird verdampft und die nun anschiefsende Säure liefert nach zwei- oder dreimaligem Umkrystallisiren ein alkalifreies Product (2).

E. Reichardt (3) fand, dafs eine in der Wärme gesättigte Lösung von Oxalsäure in concentrirter Schwefelsäure zuerst krystallisirte Oxalsäure mit dem gewöhnlichen Wassergehalt, $C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$, später aber das s. g. erste Hydrat, $C_2H_2O_4$, in glasglänzenden rhombischen Octaëdern absetzt. An feuchter Luft nehmen diese letzteren unter Veränderung der Form sogleich Wasser auf.

(1) Compt. rend. LVIII, 173; Instit. 1864, 80; J. pharm. [3] XLV, 158; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 118 (Erlenmeyer bemerkt hier, dafs man vollkommen reine Oxalsäure nur durch Sublimation oder durch Zersetzung eines Oxalsäureäthers erhalte); J. pr. Chem. XCI, 253 (wo O. L. Erdmann andeutet, dafs die Oxalsäure auch durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren des Gelösten sich reinigen lasse); Chem. Centr. 1864, 608; Dingl. pol. J. CLXXI, 364; Chem. News IX, 61. — (2) Vgl. auch Mohr's Lehrbuch der Titrirmethoden, 2. Aufl., S. 62. — (3) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 244; Chem. Centr. 1865, 124.

Oxalsäure.

J. Fritzsche (1) hat nachgewiesen, dafs das von Ihm früher beschriebene, aber von Souchay und Lenfsen (2) nicht wieder erhaltene Doppelsalz von oxals. Kalk und Chlorcalcium, $C_2Ca_2O_4$, 2 CaCl + 7 H_2O, leicht durch Auflösen von 1 Th. oxals. Kalk in 10 oder besser 15 Th. warmer Salzsäure von dem spec. Gew. 1,14 dargestellt werden kann. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in dünnen rhombischen Tafeln oder Blättchen ab. Dasselbe wird durch 90 procentigen Alkohol nur langsam zersetzt; es löst sich leicht in Salzsäure von 1,07 bis 1,10 spec. Gew., zerfällt aber in Berührung mit Salzsäure von dem spec. Gew. 1,01 bis 1,03 unter Ausscheidung von deutlich krystallisirtem oxals. Kalk. — Ein anderes Doppelsalz von der Formel 3 $C_2Ca_2O_4$, 2 CaCl + 8 H_2O erhält man durch Lösen von 1 Th. oxals. Kalk in 8 bis 9 Th. Salzsäure von dem spec. Gew. 1,10 und Behandeln des ausgeschiedenen krystallinischen Salzes mit kleinen Mengen Salzsäure von dem spec. Gew. 1,10, bis der (durch Säure von dem spec. Gew. 1,01 unveränderliche) Rückstand ein gleichförmiges, körniges (aus mikroscopischen sechsseitigen, blattartigen Tafeln bestehendes) Pulver bildet. Die Existenz des von Souchay und Lenfsen beschriebenen Doppelsalzes hält Fritzsche nicht für erwiesen.

Dimethoxalsäure.

E. Frankland und B. F. Duppa (3) geben an, dafs der durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxalsäureäther entstehende Leucinsäureäther (4) einfacher durch Erhitzen einer Mischung von Zinkamalgam, Jodäthyl und Oxalsäureäther in äquivalenten Verhältnissen bis

(1) N. Petersb. Acad. Bull. VII, 497; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 587; J. pr. Chem. XCIII, 321. — (2) Jahresber. f. 1856, 452. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 140; Chem. News IX, 136; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 80; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 278; Ann. ch. phys. [4] II, 486; Bull. soc. chim. [2] II, 361. — (4) Jahresber. f. 1863, 375.

Dimethoxalsäure.

zur Bildung einer festen harzartigen Masse erhalten werden könne. Nach der Behandlung dieser letzteren mit Wasser lassen sich beträchtliche Mengen von Leucinsäureäther abdestilliren. — Erwärmt man 2 Aeq. Jodmethyl und 1 Aeq. oxals. Methyl mit einem Ueberschufs von gekörntem amalgamirtem Zink in einer mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Flasche während 24 Stunden auf 70 bis 100°, so erstarrt die Mischung zu einer gelblichen, gummiartigen Masse, welche nach der Destillation mit Wasser (wo nur Methylalkohol übergeht) aus Jodzink, oxals. Zink und dem Zinksalz einer neuen Säure besteht, welche Frankland und Duppa *Dimethoxalsäure* nennen. Durch Kochen des in Wasser gelösten Zinksalzes mit Barytwasser, Entfernen des Barytüberschusses mit Kohlensäure und des Jods mit frisch gefällten Silberoxyd wird das neutrale, leicht in Wasser und in Alkohol, kaum in Aether lösliche Barytsalz erhalten. Es krystallisirt in glänzenden, nach frischer Butter riechenden Nadeln und liefert durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure die aus Aether krystallisirende Dimethoxalsäure. Dieselbe bildet leicht flüchtige, der Oxalsäure ähnliche Prismen, welche bei 75°,7 schmelzen, schon bei 50° sublimiren, bei 212° sieden und unzersetzt destilliren. Sie reagirt stark sauer und bildet mit Basen zahlreiche, zum Theil krystallisirbare Salze. Das Silbersalz setzt sich nach dem Kochen der freien Säure mit Silberoxyd in perlmutterglänzenden Schuppen ab. Für die Säure und die untersuchten Salze geben Frankland und Duppa die Formeln :

Dimethoxalsäure	Barytsalz	Silbersalz
$\mathrm{C_2}''' \begin{cases} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{OH} \\ \mathrm{OH} \end{cases}$	$\mathrm{C_2}''' \begin{cases} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{OH} \\ \mathrm{OBa} \end{cases}$	$\mathrm{C_2}''' \begin{cases} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{OH} \\ \mathrm{OAg} \end{cases}$

Bernsteinsäure.

Bernsteinsäure zerfällt, nach Kekulé (1), bei der Einwirkung des galvanischen Stroms auf die concentrirte wässerige Lösung des Natronsalzes in Aethylen, Kohlensäure und Wasserstoff :

$$\mathrm{C_4H_4Na_2O_4 + H_2O = C_2H_4 + 2\,CO_2 + Na_2O + H_2}.$$

Am — Pol tritt Wasserstoff, am + Pol Anfangs ein Gemenge von Aethylen und Kohlensäure, dann Aethylen und Sauerstoff, zuletzt reiner Sauerstoff auf. Die irrige Angabe von Kolbe (2), dafs bei der Electrolyse der Bernsteinsäure neben Kohlensäure Methyloxyd entstehe, erklärt sich daraus, dafs Aethylen und Methyloxyd bei der eudiometrischen Analyse unter Verbrauch von gleichviel Sauerstoff auch dasselbe Volum Kohlensäure erzeugen.

Brombernstein- und Brommaleinsäuren.

Zur Darstellung der Monobrombernsteinsäure nach dem Verfahren von Kekulé (3) erhitzt L. Carius (4) die mit 5 Grm. Bernsteinsäure, 2½ CC. Brom und 40 CC. Wasser angefüllten Röhren langsam auf 120°. Die Röhren explodiren hierbei nicht und das Product ist nach einmaligem Umkrystallisiren rein. Auch bei Anwendung ganz reiner Säure entsteht hierbei eine kleine Menge einer schweren ölartigen Flüssigkeit, deren Bromgehalt der Formel $\mathrm{C_2H_3Br_3}$ entspricht. Ein Theil der Bernsteinsäure würde demnach der Gleichung $\mathrm{C_4H_6O_4 + Br_2 = 2\,HBr + 2\,CO_2 + C_2H_4}$ entsprechend zerfallen.

A. Kekulé (5) hat unter den, neben Dibrombernsteinsäure bei der Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure entstehenden, löslicheren Producten (6) drei neue bromhaltige Säuren aufgefunden. Eine derselben ist mit Wasserdäm-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 79; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 291; Chem. Centr. 1864, 977; Bull. soc. chim. [2] I, 242. — (2) Jahresber. f. 1860, 245. — (3) Jahresber. f. 1860, 258. — (4) In der S. 388 angef. Abhandl.; auch Chem. Centr. 1864, 958. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 1; J. pr. Chem. XCIII, 16; Chem. Centr. 1864, 661; Ann. ch. phys. [4] II, 382; Bull. soc. chim. [2] II, 372. — (6) Jahresber. f. 1861, 360.

Brombernstein- und Brommaleïnsäuren.

pfen flüchtig und destillirt neben Bromwasserstoff bei der Concentration der Mutterlauge in einer Retorte über; die beiden anderen Säuren setzen sich aus der Mutterlauge bei wiederholtem Verdampfen ab und werden durch fractionirte Krystallisation rein erhalten. *Dibrommaleïnsäure*, $C_4H_2Br_2O_4$, wird aus dem Destillat der Mutterlauge durch freiwilliges Verdunsten gewonnen und bildet weiſse, zu Warzen vereinigte, etwas biegsame Nadeln. Sie ist äuſserst leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 112° und verflüchtigt sich ohne Zersetzung. Das Silbersalz, $C_4Br_2Ag_2O_4$, ist ein weiſser krystallinischer Niederschlag, der sich nur wenig in Wasser, aber in überschüssiger Dibrommaleïnsäure löst und aus der bei seiner Fällung entstehenden Mutterlauge ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann. Es enthält die Elemente des Bromsilbers und Kohlenoxyds und explodirt beim Erhitzen oder durch Schlag mit starkem Knall. Das Bleisalz, $C_4Br_2Pb_2O_4 + H_2O$, ist ein weiſser, nur wenig in Alkohol, aber in der freien Säure wie in Bleizucker löslicher Niederschlag, der beim Erhitzen ebenfalls explodirt, beim Schlag aber ohne Geräusch abbrennt. — *Metabrommaleïnsäure*, $C_4H_3BrO_4$, bildet groſse wohlausgebildete Krystalle, die dem rhombischen System anzugehören scheinen; sie schmilzt bei 126 bis 127°, verflüchtigt sich langsam schon bei 100° und löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Das Silbersalz, $C_4HAg_2BrO_4$, scheidet sich aus einer Mischung der Säure mit salpeters. Silber erst auf Ammoniakzusatz als käsiger Niederschlag ab; das Bleisalz, $C_4HPb_2BrO_4$ (bei 110°), ist ein weiſser, nicht in der freien Säure, aber in viel Bleizucker löslicher Niederschlag. — *Parabrommaleïnsäure*, $C_4H_3BrO_4$, schieſst in groſsen Krystallen an, die dem triklinometrischen System anzugehören scheinen. Sie löst sich ebenfalls leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt bei 172°. Das Silbersalz, $C_4HAg_2BrO_4$, ist ein körnig-krystallinischer Niederschlag, der schon beim Vermischen der Säure mit

Brombernstein- und Brommaleïnsäuren.

salpeters. Silber entsteht und sich in siedendem Wasser, leichter in verdünnter Salpetersäure löst. Das Bleisalz, $C_4HPb_2BrO_4 + 2 H_2O$, ist in überschüssiger Säure wie in Bleizucker löslich. — Meta- und Parabrommaleïnsäure sind demnach unter sich und auch mit der Mono- und Isobrommaleïnsäure (1) isomer. Die Metabrommaleïnsäure zeigt nahezu denselben Schmelzpunkt, aber verschiedene Krystallform, wie die Monobrommaleïnsäure; aufserdem ist das Silbersalz der letzteren leicht aus heifsem Wasser krystallisirbar; ihre wässerige Lösung giebt mit Bleizucker einen anfangs verschwindenden, also in überschüssiger Säure löslichen Niederschlag. Derselbe ist auch in überschüssigem essigs. Blei löslich und wird daraus durch Alkohol amorph gefällt. Die Isobrommaleïnsäure schmilzt bei 160° und ihr Silbersalz wird beim Kochen leicht unter Bildung von Bromsilber zersetzt. Die Monobrommaleïnsäure entsteht nach Kekulé aus der, der Fumarsäure entsprechenden Dibrombernsteinsäure durch Austritt von Bromwasserstoff; die Isobrommaleïnsäure, in derselben Weise aus der, der Maleïnsäure entsprechenden Isodibrommaleïnsäure. Die Meta- und Parabrommaleïnsäure entstehen wahrscheinlich aus vorher gebildeter Monobromäpfelsäure durch Austritt von Wasser : $C_4H_5BrO_5 = C_4H_3BrO_4 + H_2O$; die Monobromäpfelsäure selbst scheint das Product der Einwirkung von Wasser auf Dibrombernsteinsäure zu sein : $C_4H_4Br_2O_4 + H_2O = C_4H_5BrO_5 + HBr$.

Succinschwefelsäure.

Succinschwefelsäure, $C_4H_6SO_7$, entsteht nach H. Kämmerer und L. Carius (2) analog der Acetschwefelsäure (S. 326) durch Erhitzen von mit viel Glaspulver gemengtem schwefels. Silber (1 Mol.) und Succinylchlorür (1 Mol.) auf 120 bis 130°. Die aus der wässerigen Lösung durch fractionirte Fällung mit salpeters. Silber und Zerlegen des

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 368; f. 1862, 309. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 167; Chem. Centr. 1865, 84.

gelben Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltene Säure ist krystallinisch, zerfliefslich und in wässeriger Lösung leicht in Bernsteinsäure und Schwefelsäure zersetzbar. Die Lösung fällt essigs. Blei und salpeters. Silber und als Ammoniaksalz auch Chlorbaryum; das Silbersalz, $\text{G}_4H_3Ag_3S\Theta_7$, ist ein amorpher, gelber, leicht sich schwärzender Niederschlag.

Adipin-, Azelaïn-, Kork- und Sebacylsäure.

Der nun erschienenen ausführlichen Abhandlung von A. E. Arppe (1) über die Oxydationsproducte der Fette entnehmen wir nur die Angaben, welche die früheren vorläufigen Mittheilungen desselben Chemikers (2) ergänzen oder berichtigen. Die von Arppe näher untersuchten Säuren der Reihe $C_nH_{n-2}O_8$ sind : Sebacylsäure, Azelaïnsäure (identisch mit Lepargyl- oder Anchoïnsäure), Korksäure und Adipinsäure; die Pimelinsäure existirt nach Ihm nicht und auch die Lipinsäure hält Er mit Gerhardt für unreine Bernsteinsäure. Nur die drei höchsten Glieder der Reihe (Sebacyl-, Kork- und Azelaïnsäure) sind als ursprüngliche Oxydationsproducte der Fette zu betrachten und zwar entsteht die Sebacinsäure aus den Säuren der Reihe $C_4H_4O_4$, die Azelaïnsäure aus den übrigen, die Korksäure aus allen Reihen. Die Adipinsäure ist das Oxydationsproduct der Sebacylsäure, die Bernsteinsäure bildet sich aus allen höheren Gliedern der Reihe $C_nH_{n-2}O_8$. Die ersten aus der sauren Auflösung erhaltenen körnigen Krystallisationen bestehen aus Kork-, Azelaïn- und Sebacylsäure, die folgenden aus Adipin- und Bernsteinsäure. Ihre Trennung geschieht, nach dem schon im Jahresbericht f. 1861, 357 angegebenen Verfahren, durch wiederholte fractionirte Behandlung der geschmolzenen und gepulverten Gemenge mit kaltem Wasser und Aether, bis statt der körnigen, stets auf ein Gemisch deutenden Form der Krystalle eine deutliche Krystallisation eintritt. *Sebacyl-*

(1) Acta societatis scientiarum fennicae VIII; Chem. Centr. 1865, 193, 209. — (2) Jahresber. f. 1860, 245; f. 1861, 357; f. 1862, 282.

Adipin-, Azelaïn-, Kork- und Sebacylsäure.

säure, $C_{20}H_{18}O_8$ (Schmelzp. 127 bis 128°), erhält man am zweckmäſsigsten, jedoch immer nur in geringer Menge, aus Wallrath oder Stearinsäure. *Azelaïnsäure* (Lepargylsäure), $C_{18}H_{16}O_8$, bildet sich am reichlichsten aus Ricinusöl. Ihre Eigenschaften sind im Jahresber. f. 1862, 282 angegeben. *Azelaïns. Aethyl*, $C_{18}H_{14}(C_4H_5)_2O_8$, ist ein farbloses, annähernd bei 260° unter Zersetzung siedendes Oel; *azelaïns. Methyl*, $C_{18}H_{14}(C_2H_3)_2O_8$, wurde als gelbliche Flüssigkeit erhalten. — *Korksäure*, $C_{16}H_{14}O_8$, schieſst in zolllangen Nadeln oder tafelförmigen Krystallen (sechsseitige Tafeln, die mit Winkeln von 120° dem hexagonalen System anzugehören scheinen) an. Sie schmilzt bei 140°, erstarrt zu durchsichtigen spitzen Nadeln und sublimirt unter theilweiser Zersetzung zwischen 150 bis 160° in feinen, ½ Zoll langen Nadeln. Untersucht wurden folgende Salze :

Korks. Kali . . .	$C_{16}H_{12}K_2O_8$	mikroscopische 4seitige Tafeln
Neutr. korks. Natron	$C_{16}H_{12}Na_2O_8+HO$	warzige oder dendritische Aggregate.
Saures korks. Natron	$C_{16}H_{13}NaO_8$	büschelförmig verwachsene Nadeln
Korks. Baryt . . .	$C_{16}H_{12}Ba_2O_8$	krystallinischer Niederschlag
Korks. Strontian . .	$C_{16}H_{12}Sr_2O_8$	ebenso
Korks. Kalk . . .	$C_{16}H_{12}Ca_2O_8+HO$	ebenso
Korks. Magnesia . .	$C_{16}H_{12}Mg_2O_8+6HO$	warzige Krystallaggregate
Korks. Thonerde .	—	weiſses amorphes Pulver
Korks. Zinkoxyd .	$C_{16}H_{12}Zn_2O_8$	feinkörniger Niederschlag
Korks. Manganoxydul	$C_{16}H_{12}Mn_2O_8+6HO$	hellrothe Krystallflitter
„ „	$C_{16}H_{12}Mn_2O_8$	beim Sieden entstehend
Korks. Kupferoxyd .	$C_{16}H_{12}Cu_2O_8+2HO$	grüner Niederschlag
Korks. Silberoxyd .	$C_{16}H_{12}Ag_2O_8$	weiſser Niederschlag
Korks. Bleioxyd . .	$C_{16}H_{12}Pb_2O_8$	ebenso
„ „ . .	$C_{16}H_{12}Pb_2O_8+4PbO$	beim Kochen mit Ammoniak entstehend.

Suberimid, $C_{16}H_{15}NO_6$, entsteht aus dem Ammoniaksalz bei 170° und ist ein weiſses krystallinisches, in warmem Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösliches Pulver, welches oberhalb 170° unter Zersetzung schmilzt. — Die stets als Oxydationsproduct der Sebacylsäure auftretende *Adipinsäure*, $C_{12}H_{10}O_8$, ist identisch mit der früher (1) als

(1) Jahresber. f. 1860, 247.

Adipin-, Azelaïn-, Kork- und Sebacylsäure.

Oxypyrolsäure bezeichneten Säure. Sie bildet sich beim Kochen von Sebacylsäure mit Salpetersäure und findet sich, wiewohl nur in geringer Menge, in dem in Wasser leichter löslichen Theil der Oxydationsproducte der fetten Säuren $C_4H_4O_4$. Sie krystallisirt in glasglänzenden, spröden Blättern, oder prismatischen, abgeplatteten Nadeln. Sie schmilzt bei 148°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt als krystallinisches Pulver und löst sich leicht in warmem Wasser, in Alkohol und in Aether. Von Salzen wurden untersucht:

Adipins. Kali . . .	$C_{12}H_8K_2O_8 + C_{12}H_9KO_8$	verworrene Krystallmasse
Adipins. Natron . .	$C_{12}H_8Na_2O_8 + 4 HO$	leichtlösliche Krystallmasse
Adipins. Baryt . . .	$C_{12}H_8Ba_2O_8$	körniges Pulver
Adipins. Kalk . . .	$C_{12}H_8Ca_2O_8 + 2 HO$	beim Kochen entstehender Niederschlag
Adipins. Cadmiumoxyd	$C_{12}H_8Cd_2O_8 + 4 HO$	ziemlich deutliche Krystalle
Adipins. Kupferoxyd .	$C_{12}H_8Cu_2O_8$	grüner Niederschlag
Adipins. Silberoxyd .	$C_{12}H_8Ag_2O_8$	krystallinisches Pulver
Adipins. Bleioxyd . .	$C_{12}H_8Pb_2O_8$	ebenso
Adipins. Eisenoxyd .	—	braunrother, flockiger Niederschlag.

Adipins. Ammoniak bildet grofse, monoklinometrische, augitähnliche Krystalle, welche bei 130 bis 150° unter Zersetzung in ein in Wasser lösliches krystallinisches Pulver (Adipinamid) verwandelt werden. *Adipins. Aethyl* ist eine durch Ammoniak nicht zersetzbare, bei 245° unverändert destillirende Flüssigkeit.

Die von Arppe näher untersuchte Azelaïnsäure erhält man nach K. Grote (1) am zweckmäfsigsten in folgender Weise. Man läfst zu der in einer geräumigen Retorte erwärmten concentrirten Salpetersäure sehr langsam Ricinusöl zufliefsen, so lange noch eine Einwirkung stattfindet, destillirt dann die meiste Salpetersäure ab und verdampft möglichst weit. Die ausgeschiedene körnige Masse

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 207; J. pr. Chem. XCIII, 76; Chem. Centr. 1864, 1088; Bull. soc. chim. [2] II, 459.

Adipin-, Azelaïn-, Kork- und Sebacylsäure.

wird mit kaltem Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst und heifs mittelst Chlorcalcium fractionirt gefällt. Die ersten Niederschläge geben, mit Salzsäure zersetzt, reine Azelaïnsäure, die späteren ein durch fractionirte Krystallisation zu trennendes Gemenge mit Korksäure. Aus der heifsen wässerigen Lösung beider setzt sich zuerst Azelaïnsäure ab. Dieselbe schmilzt, wie Grote fand, bei 106°, löst sich in 389 Th. Wasser bei 10° (nach Arppe in 700 Th. bei 15°), in der Siedehitze in jedem Verhältnifs. Das Barytsalz, $C_{18}H_{14}Ba_2O_8 + 2HO$, krystallisirt aus heifsem Wasser; heifs gefällt ist es wasserfrei. Das Silbersalz, $C_{18}H_{14}Ag_2O_8 + HO$, wird erst bei 150° wasserfrei. Die Lösung der Azelaïnsäure in überschüssigem Ammoniak wird in der Kälte durch Chlorcalcium nicht gefällt, in der Siedehitze entsteht aber ein schwer löslicher krystallinisch-blätteriger Niederschlag. — Für die *Ipomsäure* Mayer's (1) (Schmelzpunkt 105°) bestätigt Grote die Formel $C_{20}H_{18}O_8$.

R. S. Dale (2) hat das Verhalten der Korksäure (und Azelaïnsäure) gegen Baryt untersucht und Resultate erhalten, welche von denen Riche's (3) abweichen. Die dazu verwendeten Säuren wurden nach dem Verfahren von Arppe (4) dargestellt, wobei 2,25 Kilogrm. Ricinusöl durch Oxydation mit Salpetersäure 90 Grm. Korksäure und 75 Grm. Azelaïnsäure lieferten. — Die Korksäure, $\text{Є}_8H_{14}\text{Θ}_4$, krystallisirt nach Dale in langen spröden glänzenden Nadeln, die bei 140° schmelzen und bei 138° krystallinisch erstarren. Das Silbersalz, $\text{Є}_8H_{12}Ag_2\text{Θ}_4$, wird erst nach längerem Trocknen bei 100° wasserfrei. Mit Aetzbaryt oder Barythydrat gemengt zersetzt sich die Korksäure erst bei einer der Rothgluht nahekommenden

(1) Jahresber. f. 1855, 697. — (2) Chem. Soc. J. [2] II, 258; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 243; Chem. Centr. 1865, 287; J. pr. Chem. XCIV, 431; Bull. soc. chim. [2] III, 298. — (3) Jahresber. f. 1860, 247. — (4) Jahresber. f. 1861, 357; f. 1862, 282.

Adipin-, Azelaïn-, Kork- und Sebacylsäure.

Temperatur. Am besten unterwirft man das mit Wasser angerührte und wieder erhärtete Gemenge der Säure mit dem Aetzbaryt der Destillation, wo ein gelbliches Oel übergeht, aus welchem nach der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure und Rectification des unangegriffen bleibenden Products über Natrium ein bei 69°,5 siedender Kohlenwasserstoff, C_6H_{14}, übergeht, der in seinen Eigenschaften mit dem Hexylwasserstoff aus Steinkohlentheeröl übereinstimmt; das etwas niedrigere spec. Gew. (0,6617 bei 17°,5) fällt jedoch mit dem des βHexylwasserstoffs von Wanklyn und Erlenmeyer zusammen. — *Azelaïnsäure* (Lepargylsäure), $C_9H_{16}O_4$, krystallisirt aus Wasser in dünnen glänzenden Blättern, die bei 106° schmelzen und bei 104° krystallinisch erstarren. Das Silbersalz, $C_9H_{14}Ag_2O_4$, wird ebenfalls erst nach längerem Trocknen wasserfrei. Der bei der Destillation der Azelaïnsäure mit Baryt auf dieselbe Weise wie aus Korksäure erhaltene Kohlenwasserstoff, C_7H_{16}, siedet zwischen 98 und 99° und stimmt, mit Ausnahme des niedrigeren spec. Gew. (= 0,6851 bei 17°,5), mit dem Heptylwasserstoff aus Steinkohlentheeröl überein.

Salicylsäure. (Jodsalicylsäure.)

Monojodsalicylsäure wird nach Kekulé (1) von concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure schon unter 100°, rascher bei 100° unter Bildung von Salicylsäure und Freiwerden von Jod zersetzt :

$$C_7H_5JO_3 + HJ = C_7H_6O_3 + J_2.$$

Kekulé schliefst aus diesem Verhalten der Monojodsalicylsäure, welches mit dem der Jodessigsäure und Jodpropionsäure in Einklang steht (vgl. S. 318), dafs die von Kolbe und Lautemann (2) durch Zusammenschmelzen von Jod mit Salicylsäure erhaltenen Jodsalicylsäuren keine direct gebildeten Substitutionsproducte

(1) In der S. 318 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1860, 291; f. 1861, 393.

Salicylsäure. (Jodsalicylsäure.)

sind; sie entstehen vielmehr erst in alkalischer Lösung bei den weiteren, die Trennung bezweckenden Operationen, vielleicht entsprechend den Gleichungen :

Salicylsäure Monojodsalicylsäure

$$\mathrm{C_7H_6O_3 + J_2 + KHO = C_7H_5JO_3 + KJ + H_2O}.$$

Salicylsäure Dijodsalicylsäure

$$\mathrm{C_7H_6O_3 + 2J_2 + 2\,KHO = C_7H_4J_2O_3 + 2\,KJ + 2\,H_2O}.$$

Salicylsäure Trijodphenylsäure

$$\mathrm{C_7H_6O_3 + 3\,J_2 + 3\,KHO = C_6H_3J_3O + CO_2 + 3\,KJ + 3\,H_2O}.$$

Ausgehend von Seinen Beobachtungen über das Verhalten der Jodwasserstoffsäure gegen Jodsubstitutionsproducte und der Bromwasserstoffsäure auf mehratomige Säuren (vgl. S. 360) giebt Kekulé (1) die nachstehende Erklärung von der reducirenden Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf mehratomige Säuren : die Reaction erfolgt in zwei Stadien; im ersten erzeugt die Jodwasserstoffsäure (ähnlich wie auch die Bromwasserstoffsäure) unter Austritt von Wasser ein Jodsubstitutionsproduct der nächst sauerstoffärmeren Säure; im zweiten Stadium geht dieses Jodsubstitutionsproduct durch Rückwärtssubstitution in die normale Substanz über, z. B. :

I. Glycolsäure Jodessigsäure

$$\mathrm{C_2H_4O_3 + HJ = C_2H_3JO_2 + H_2O}.$$

II. Jodessigsäure Essigsäure

$$\mathrm{C_2H_3JO_2 + HJ = C_2H_4O_2 + J_2}.$$

Es ergiebt sich hieraus, daſs bei diesen Reactionen, gleichgültig in welchen Mengenverhältnissen die betreffenden Substanzen angewendet werden, die Zwischenproducte nur dann nachweisbar sind, wenn sie weniger leicht als die ursprüngliche Substanz angegriffen werden. Sofern die Reduction die Bildung eines Jodwasserstoffäthers (eines Jodsubstitutionsproductes) voraussetzt, ist sie nur für Substanzen möglich, welche alkoholischen Wasserstoff enthalten, wie die mehratomigen Säuren, deren Basicität geringer ist als ihre Atomigkeit.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 283.

Amido-salicylsäure.

Nitrosalicylsäure verwandelt sich nach F. Beilstein (1) beim Erwärmen mit 6 At. Zinn (2) und concentrirter Salzsäure in salzs. Amidosalicylsäure, welche nach der Ausfällung des Zinns herauskrystallisirt : $\Theta_7H_5(N\Theta_2)\Theta_3 + 6Sn + 6HCl = \Theta_7H_5(NH_2)\Theta_3 + 2H_2\Theta + 6SnCl$.

R. Schmitt (3) fand, dafs Nitrosalicylsäure durch Schwefelammonium nicht zu Amidosalicylsäure reducirt wird. Die letztere entsteht zwar durch Erhitzen von Nitrosalicylsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 120 bis 130°, zweckmäfsiger ist jedoch das vorstehende Verfahren von Beilstein. Erwärmt man 1 Th. Nitrosalicylsäure mit 6 Th. käuflicher Salzsäure und einem Ueberschufs von granulirtem Zinn bis zum völligen Verschwinden der ersteren, so erstarrt die vom ungelösten Zinn heifs abgegossene Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der aus einer Verbindung von Chlorzinn mit salzs. Amidosalicylsäure besteht. Die in viel Wasser gelöste Verbindung liefert, nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats unter fortwährendem Einleiten dieses Gases, eine Krystallisation von farbloser salzs. Amidosalicylsäure. Letztere wird in wässeriger Lösung durch vorsichtiges Neutralisiren mit Natronlauge zersetzt und die ausgeschiedene Amidosalicylsäure, $C_{14}H_5(NH_2)O_6$, rasch abfiltrirt. Sie bildet ein Netzwerk von atlasglänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser wie in Alkohol unlöslich, in heifsem Wasser schwer löslich

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 242; J. pr. Chem. XCII, 441; Chem. Centr. 1864, 653; J. pharm. [3] XLVI, 73; Instit. 1864, 335; Bull. soc. chim. [2] III, 137; Phil. Mag. [4] XXIX, 313. — (2) Beilstein hebt hervor, dafs Zinn und Salzsäure vor anderen ähnlichen Reductionsmitteln den Vorzug bieten, dafs bei ihrer Anwendung in Nitrokörpern die Atomgruppe $N\Theta_2$ stets durch die äquivalente Menge NH_2 ersetzt werde. Es sei gut, mit nicht zu grofsen Mengen und in geräumigen Gefäfsen zu operiren und vor der Ausfällung des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff die freie Säure durch Verdampfen möglichst zu entfernen. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 321.

Amido-salicylsäure.

sind. Die heifse wässerige Lösung scheidet an der Luft bald ein braunes, amorphes, auch bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien entstehendes Zersetzungsproduct ab. Eisenchlorid färbt die Lösung anfangs intensiv kirschroth, dann bildet sich (noch rascher bei Zusatz von Chlor oder Brom) ein schwarzbrauner Niederschlag. Die Salze der Amidosalicylsäure sind im trockenen Zustande zwar beständig, in Lösung aber sehr leicht zersetzbar. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich, krystallisirbar und meist schwarzbraun; die der schweren Metalloxyde sind schwer lösliche, leicht zersetzbare Niederschläge. *Salzs. Amidosalicylsäure*, $C_{14}H_5(H_2N)O_6$, HCl, krystallisirt, bei der oben angegebenen Darstellungsmethode, in langen Nadeln, die sich in der Siedehitze leicht in Wasser und Alkohol lösen. Die schon an der Luft zersetzbare Lösung scheidet auf Zusatz von Platin- oder Goldchlorid braune Flocken ab. *Jodwasserstoff-Amidosalicylsäure*, $C_{14}H_5(NH_2)O_6$, HJ, krystallisirt in gelblichen Blättchen oder Nadeln, die sich von der Salzsäureverbindung nur darin unterscheiden, dafs ihre Lösung an der Luft beständiger ist. *Schwefels. Amidosalicylsäure*, $2\,C_{14}H_5(H_2N)O_6 + S_2H_2O_8 + 2\,HO$, krystallisirt in schwerer löslichen farblosen Säulen. *Diazosalicylsäure*, $C_{14}H_4N_2O_6$, scheidet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von salz. Amidosalicylsäure in feinen Nadeln ab, welche sich aus heifsem Alkohol umkrystallisiren lassen, beim längeren Kochen aber unter Entwickelung von Stickstoff in braungefärbte Salicylsäure zerfallen. Aus der Lösung in mäfsig concentrirter Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Salpetersäure krystallisiren beim Erkalten Verbindungen dieser Säuren mit Diazosalicylsäure; beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure verwandelt sich aber dieselbe unter stürmischer Entwickelung von Stickstoff in Jodsalicylsäure. *Salzs. Diazosalicylsäure*, $C_{14}H_4N_2O_6$, HCl + 2HO, krystallisirt in langen Prismen, welche durch Wasser unter Rücklassung von Diazosalicylsäure zerlegt

werden. Platinchlorid scheidet aus der salzs. Lösung ein krystallinisches, durch Wasser ebenfalls zersetzbares Doppelsalz, $C_{14}H_4N_2O_6$, HCl, $PtCl_2$, ab. Erhitzt man dieses letztere auf etwa 200°, so sublimirt *Monochlorsalicylsäure*, $C_{14}H_5ClO_6$, in langen, der Benzoësäure ähnlichen Nadeln, welche sich leicht in heifsem Wasser oder Alkohol lösen und ohne Zersetzung schmelzen und sublimiren. *Monojodsalicyls. Aethyl*, $C_{14}H_4J(C_4H_5)O_6$, bildet sich beim Erhitzen von jodsalicyls. Silber mit Jodäthyl und Alkohol und krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 70 bis 71° schmelzen und bei der Destillation sich zersetzen.

Monosulfosalicylsäure.

Monosulfosalicylsäure bildet sich, nach L. Carius (1), entsprechend der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4O \\ H \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} + K_2S = KCl + \left.\begin{matrix} C_7H_4O \\ KH \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O \\ S \end{matrix}$$

beim vorsichtigen Eintragen des Products der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Salicylsäure in eine wässerige Lösung von überschüssigem Schwefelkalium. Man vermischt dann die rothgelbe Lösung mit Salzsäure, behandelt die abgeschiedene harzige Masse mit verdünntem Alkohol und verdampft letzteren unter der Luftpumpe. Die Säure bleibt als amorphe, bräunlichgelbe, nicht in Wasser, aber in Alkohol lösliche, stark saure Substanz zurück, deren Salze sämmtlich amorph, röthlich und leicht zersetzbar sind. Das Barytsalz hat die Formel $C_7H_5BaO_2S$. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Monosulfosalicylsäure entsteht zuerst eine rothgelbe Nitroverbindung und dann Pikrinsäure, neben Salicylsäure, Schwefelsäure und wenig Benzoëschwefelsäure. — Thiacetsäure sowie Thiobenzoësäure liefern bei der Oxydation mittelst Salpetersäure, Chromsäure oder Uebermangansäure stets Schwefelsäure, neben Essigsäure oder Benzoësäure, und keine Spur einer schwefelhaltigen organischen Säure.

(1) In der S. 388 angef. Abhandl.

Aepfelsäure.

J. G. Gentele (1) deutet, von der Betrachtung ausgehend, dafs die Aepfelsäure zweifach-oxals. Aldehyd sei, auf die Möglichkeit der Synthese dieser Säure aus dem Product der Einwirkung von einfach-chlorwasserstoffs. Glycol auf Natriumalkoholat.

Erhitzt man, nach A. Kekulé (2), möglichst trockene Aepfelsäure mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure 3 bis 4 Tage im Wasserbad, so entsteht eine warzige Krystallmasse von Monobrombernsteinsäure, welche durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, rein erhalten wird. Wendet man eine gröfsere Menge rauchender Bromwasserstoffsäure an, so geht die Aepfelsäure schon bei 100° in Fumarsäure über; bei 110 bis 120° treten unter tiefer gehender Zersetzung Kohlenoxyd und Kohlensäure auf. Sofern die Aepfelsäure meist in Folge ihrer Darstellungsweise etwas Aepfelsäureäthyläther enthält, bildet sich auch etwas Bromäthyl. Die aus Aepfelsäure gewonnene *Monobrombernsteinsäure*, $C_4H_5BrO_4$, bildet kleine, zu Warzen oder Krusten vereinigte Krystalle, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. 1 Th. Säure löst sich bei 15°,5 in 5,2 Th. Wasser. Sie schmilzt bei 159 bis 160°, indem sie unter langsamer Entwickelung von Bromwasserstoff in Fumarsäure übergeht. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht Bernsteinsäure, die mit der gewöhnlichen identisch zu sein scheint; durch Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd bildet sich (neben Bromsilber) Aepfelsäure, die zwar der gewöhnlichen inactiven Säure ähnlich ist, aber leichter krystallisirt, nicht zerfliefst, sich schwerer in Wasser löst und bei 112 bis 115° schmilzt; das Bleisalz wird beim Erhitzen mit Wasser harzartig, wie das der inactiven Aepfelsäure. Durch Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf Monobrom-

(1) J. pr. Chem. XCIII, 378. — (2) In der S. 360 angef. Abhandl.

bernsteinsäure entstehen noch näher zu untersuchende amidartige Verbindungen. Sowohl die Monobrombernsteinsäure wie die daraus erhaltene Aepfelsäure sind optisch unwirksam.

Acetyläpfelsäure.

J. Wislicenus (1) hat Seine Untersuchungen über die durch negative Radicale ersetzbaren Wasserstoffatome der Milchsäure (2) auch auf andere mehratomige organische Säuren (Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure und Schleimsäure) ausgedehnt. Wir stellen hier die allgemeinen Schlüsse, zu welchen Er gelangte, voran; die einzelnen Resultate finden sich bei den genannten Säuren. 1. Die Atomigkeit einer Säure wird ausgedrückt durch die Summe der *positiven* (d. h. am leichtesten durch Metalle und Alkoholradicale) und der negativen (besonders durch Säureradicale vertretbaren) Wasserstoffatome. 2. Die Anzahl der negativen (wie extraradicale Wasserstoffatome sich verhaltenden) Wasserstoffatome läfst sich am besten durch Einwirkung von Chloracetyl auf die neutralen Aether bestimmen. 3. Die acetylisirten Aether sind durch Wärme oder Wasser weit schwieriger zersetzbar als die nicht substituirten Aethylverbindungen derselben Säuren.

Erwärmt man 1 Mol. reines (nach dem Verfahren von Demondesir (3) bereitetes) Diäthylmalat und 2 Mol. Acetylchlorür nach Beendigung der ersten heftigen Einwirkung eine Stunde lang auf 100° und behandelt dann das Product mit Wasser, so scheidet sich das Diäthylacetylmalat (Acetyläpfelsäureäthyläther), $\mathrm{C_{10}H_{16}O_6}$, als ölartige Flüssigkeit aus, welche durch wiederholtes Lösen in Alkohol, Fällen mit Wasser und schliefsliche Rectification rein erhalten wird. Der Aether bildet ein schweres, farbloses Oel von schwach ätherartigem Geruch und bitterem Geschmack. Er ist unlöslich in kaltem Wasser,

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 175; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 657; Ann. ch. phys. [4] II, 480; Bull. soc. chim. [2] II, 291. — (2) Jahresber. f. 1862, 298. — (3) Jahresber. f. 1851, 514.

aber mischbar in jedem Verhältnifs mit Alkohol und Aether. Der Siedepunkt liegt bei 258° (corrig. 265°,7). Beim Kochen mit Kali entsteht Essigsäure und Aepfelsäure. Für die Zusammensetzung dieses Aethers und der Aepfelsäure giebt Wislicenus die Formeln :

Aepfelsäure	Acetyläpfels. Aethyl
$\left.\begin{array}{r} \left[\left.\begin{array}{c} H \\ C_2H_3 \end{array}\right\} O \atop CO\ .\ CO \right]'' \\ H_2 \end{array}\right\} O_2$	$\left.\begin{array}{r} \left[\left.\begin{array}{c} C_2H_3O \\ C_2H_3 \end{array}\right\} O \atop CO\ .\ CO \right]'' \\ 2(C_2H_5) \end{array}\right\} O_2.$

Monosulfoäpfelsäure. Monosulfoäpfelsäure bildet sich, nach L. Carius (1), bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol. Monobrombernsteinsäure mit 2 Mol. Schwefelkalium in concentrirter Lösung auf 110° : $C_4H_3BrK_2O_4 + K_2S = KBr + C_4H_3K_2O_4S$. Man säuert das Product der Reaction mit Essigsäure an, neutralisirt nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak, fällt genau mit essigs. Blei und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat wird zur Entfernung von Bromwasserstoff wiederholt verdampft und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Beim Verdunsten der farblosen Flüssigkeit bei höchstens 40°, zuletzt unter der Luftpumpe, bleibt die Monosulfoäpfelsäure als undeutlich krystallinische, zerfliefsliche, stark saure Substanz zurück, die bei 100° braun wird und bei stärkerem Erhitzen übelriechende Dämpfe entwickelt. Die Lösung der Säure wird nicht durch essigs. Baryt und nur unvollständig durch essigs. Blei gefällt. Das Barytsalz, $C_4H_4Ba_2O_4S$, bildet sich als in Wasser etwas löslicher flockiger Niederschlag beim Uebersättigen der Säure mit Barytwasser. Das Bleisalz ist löslich in Essigsäure, das Silbersalz, $C_4H_4Ag_2O_4S$, ist ein weifser, leicht sich schwärzender Niederschlag. Verdampft man die Lösung der Monosulfoäpfelsäure in 20 Th. Wasser vorsichtig mit nicht

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 6; J. pr. Chem. XCIV, 47; Chem. Centr. 1864, 558; Bull. soc. chim. [2] I, 378; Phil. Mag. [4] XXVII, 505.

überschüssiger Salpetersäure, so bildet sich (neben etwas Oxalsäure und Schwefelsäure) Bernsteinschwefelsäure, durch die Analyse des Barytsalzes, $\text{G}_4\text{H}_3\text{Ba}_3\Theta_7\text{S}$, nachgewiesen.

Fumarsäure. Fumarsäure zerfällt, nach Kekulé (1), bei der Einwirkung des galvanischen Stroms auf die concentrirte Lösung des Natronsalzes, in der Art, dafs am + Pol (durch Oxydation) Acetylen und am − Pol (durch Reduction) Bernsteinsäure erzeugt wird :

Fumars. Natron Acetylen

$$\text{G}_4\text{H}_2\text{Na}_2\Theta_4 + \text{H}_2\Theta = \text{G}_2\text{H}_2 + 2\,\text{G}\Theta_2 + \text{Na}_2\Theta + \text{H}_2.$$

Fumars. Natron Bernsteins. Natron

$$\text{G}_4\text{H}_2\text{Na}_2\Theta_4 + \text{H}_2 = \text{G}_4\text{H}_4\text{Na}_2\Theta_4.$$

Das am + Pol entweichende Gas besteht, nach dem Waschen mit Kalilauge, zu Anfang der Operation aus fast reinem Acetylen; später, wenn die Flüssigkeit am + Pol sauer zu werden beginnt, entwickelt sich ein Gemenge von Acetylen und Sauerstoff, zuletzt Sauerstoff allein. Die am − Pol gebildete Säure hat die Eigenschaften der gewöhnlichen Bernsteinsäure.

Maleïnsäure. Die Maleïnsäure verhält sich, nach Kekulé (2), unter dem Einflufs des galvanischen Stroms genau wie die mit ihr isomere Fumarsäure. Es entsteht Acetylen (vielleicht verschieden von dem aus Fumarsäure), Bernsteinsäure und auch eine kleine Menge von Fumarsäure. — Brommaleïns. Natron liefert bei der Electrolyse am + Pol hauptsächlich Kohlenoxyd, neben wenig Kohlensäure, entsprechend der Gleichung :

$$\text{G}_4\text{HBrNa}_2\Theta_4 + \text{H}_2\Theta = \text{HBr} + 4\,\text{G}\Theta + \text{Na}_2\Theta + \text{H}_2.$$

Weinsäure. Gräger (3) empfiehlt zum Entfärben der Weinsäurelaugen (sowie der Lösungen anderer Pflanzensäuren) statt der phosphors. Kalk abgebenden Knochenkohle das reine,

(1) In der S. 374 angef. Abhandl. — (2) In der S. 374 angef. Abhandl. — (3) Arch. Pharm. [2] CXVIII, 101; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 318; Chem. Centr. 1864, 1021; Bull. soc. chim. [2] II, 391; J. pharm. [3] XLVI, 76; Chem. News XI, 19.

Weinsäure. frisch gefällte Schwefelblei, dessen Entfärbungsvermögen den Chemikern indessen längst bekannt ist. Das hierzu anzuwendende, von schwefels. Blei völlig freie Schwefelblei erhält man durch Fällung von Bleizucker mit einem Ueberschufs von Schwefelnatrium und Auswaschen des mit dem Fällungsmittel einige Zeit digerirten Niederschlags.

J. P. Cooke (1) hat die Krystallform der sauren weins. Salze des Cäsiums und Rubidiums bestimmt. Beide Salze sind isomorph; sie krystallisiren in Prismen des rhombischen Systems, ähnlich denen des sauren weins. Kali's, von welchen sie sich durch abweichende Spaltbarkeit und Streifung als wesentlich verschieden ergeben. An *saurem weins. Cäsium*, $C_8H_5CsO_{12}$, wurden beobachtet die Flächen (2) $\infty \bar{P} \infty$. $\infty \breve{P} \infty$. $\infty \breve{P}$. ∞P (letztere sehr untergeordnet und unvollkommen), in Combination mit den Sphenoïden $+ \frac{P}{2}$, $- \frac{P}{2}$ und $- \frac{4/3 P 3}{2}$. Die Krystalle sind theils rechts-, theils linkshemiëdrisch (nur an den linkshemiëdrischen findet sich $- \frac{4/3 P 3}{2}$), selten sind an demselben Krystall die entgegengesetzten Sphenoïde, die einen untergeordnet, vereinigt (3). Das Axenverhältnifs der Grundform P ist a : b : c = Hauptaxe : Makrodiagonale : Brachydiagonale = 0,661 : 1 : 0,694; die Neigung von P : P im makrodiagonalen Hauptschnitt = 103°; im brachydiagonalen = 128°,50'; im basischen = 98°,30'. Die Krystalle besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 70; J. pr. Chem. XCIV, 125. — (2) Bei dieser Deutung der Flächen ist das Axenverhältnifs der Grundform P des sauren weins. Kali's a : b : c = Hauptaxe : Makrodiagonale : Brachydiagonale = 0,7372 : 1 : 0,7115 angenommen. — (3) Die rechts- und die linkshemiëdrischen Krystalle waren von O. D. Allen bei zwei verschiedenen Krystallisationen erhalten und vollkommen rein; die Krystalle mit $+ \frac{P}{2}$ *und* $- \frac{P}{2}$ Flächen enthielten eine kleine Menge Rubidium.

Weinsäure.

$\infty \bar{P} \infty$ und $\infty \breve{P} \infty$, welche beiden Flächen parallel der Axe a gestreift sind. — *Saures weins. Rubidium*, $C_8H_5RbO_{12}$, zeigt, mit Ausnahme von $-\frac{^4/_3 P 3}{2}$, welches nicht beobachtet wurde, dieselben Combinationen, dieselbe Streifung und dieselben Spaltungsrichtungen wie das Cäsiumsalz. Das Axenverhältniſs der Grundform P ist a : b : c = Hauptaxe : Makrodiagonale : Brachydiagonale = 0,695 : 1 : 0,726; die Neigung von P : P im makrodiagonalen Hauptschnitt = 103°,40′; im brachydiagonalen = 126°,43′; im basischen = 99°,34′.

Nach einigen Versuchen von R. Kemper (1) löst sich beim Digeriren oder Kochen von Weinstein mit einem Ueberschuſs von Antimonoxyd, im Widerspruch mit einer Angabe von Bucholz (2), nicht mehr Antimonoxyd auf, als zur Bildung von Brechweinstein erforderlich ist.

Weinsäure und Traubensäure liefern, nach Kekulé (3), bei der Behandlung mit wässeriger Bromwasserstoffsäure (vgl. S. 360) eine kleine Menge Monobrombernsteinsäure, die von der aus Aepfelsäure gewonnenen nicht verschieden ist. Dibrombernsteinsäure entsteht dabei nicht.

Acetylweinsäure.

Bei der Behandlung von neutralem weins. Aethyl (1 Mol.) mit Chloracetyl (3 Mol.) bildet sich nach J. Wislicenus (4) diacetylweins. Aethyl, $\text{Ɵ}_{12}H_{18}\text{Ɵ}_8$, welches nach dem Verjagen der Salzsäure und des überschüssigen Chloracetyls in langen, durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigenden Nadeln zurückbleibt. Dieser neue Aether, für welchen Wislicenus, wie für die Weinsäure, die Formeln

Weinsäure

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\ \text{Ɵ}_2H_2\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}_2\\ \text{ƟƟ}.\text{ƟƟ}\end{matrix}\right)''\\ H_2\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}_2$$

Diacetylweins. Aethyl

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(\text{Ɵ}_2H_3\text{Ɵ})_2\\ \text{Ɵ}_2H_2\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}_2\\ \text{ƟƟ}.\text{ƟƟ}\end{matrix}\right)''\\ (\text{Ɵ}_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}_2$$

(1) Arch. Pharm. [2] CXVII, 27. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., V, 407. — (3) In der S. 360 angef. Abhandl. — (4) In der S. 387 angef. Abhandl.

aufstellt, bildet stark lichtbrechende Krystalle, welche dem triklinometrischen System anzugehören scheinen. Er schmilzt bei 63°,5, erstarrt bei 54°, siedet (corrig.) bei 288°,5, löst sich leicht in Aether wie in siedendem Alkohol und läfst sich auch aus siedendem Wasser umkrystallisiren. Mit Kali zerfällt er in Alkohol, Weinsäure und Essigsäure.

Tartraminsäure.

K. Grote (1) hat die kurzen Mittheilungen von Demondesir (2) über die Bildung von Tartraminsäure, $C_8H_7NO_{10}$, und Tartramid, $C_8H_8N_2O_8$, vervollständigt. Letzteres erhält man am besten durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Weinsäureäther mit trockenem Ammoniak; es schiefst beim Umkrystallisiren in der von Pasteur (3) beschriebenen Form an. *Quecksilbertartramid* (nach dem Quecksilbergehalt der Formel $C_{16}H_{13}Hg_3N_4O_{16}$ entsprechend) scheidet sich aus der heifsen Lösung von Quecksilberoxyd in Tartramid in krystallinischen, nicht in Wasser aber in Salzsäure löslichen Krusten aus. Silberoxyd wird durch Tartramid leicht reducirt und Quecksilbertartramid wird von Jodäthyl nicht angegriffen. Erhitzt man concentrirtes wässeriges Ammoniak mit Weinsäureäther auf 100°, so entsteht kein Tartramid, sondern Weinsäure und Tartraminsäure, in je nach der Dauer der Einwirkung wechselnder Menge, so dafs nach 8 Tagen alle Tartraminsäure in Weinsäure übergegangen ist. Aus der Lösung krystallisirt zuerst weiches efflorescirendes weins. Ammoniak, dann harte Krusten von tartramins. Ammoniak. Der aus letzterem Salz erhaltene *tartramins. Kalk*, $C_8H_6CaNO_{10} + 6\,HO$, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und bildet grofse tetraëdrische Krystalle; die freie Säure ist syrupartig; ein basisches Bleisalz, $C_8H_4Pb_3NO_{10}$, wird aus einer Mischung des Kalksalzes mit essigs. Blei durch Ammoniak gefällt. *Tartramins.*

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 202; J. pr. Chem. XCIII, 75; Chem. Centr. 1864, 1089; Bull. soc. chim. [2] II, 462. — (2) Jahresber. f. 1851, 515. — (3) Jahresber. f. 1852, 176.

Baryt, $C_8H_6BaNO_{10}, + 8HO$, bildet krystallinische Krusten, welche bei 100° die Hälfte des Krystallwassers verlieren.

Glyoxal, $G_2H_2\Theta_2$, verbindet sich, nach einer vorläufigen Mittheilung von A. Schöyen (1), mit 2 Mol. Blausäure direct zu einer nach dem Verdampfen schwarzen amorphen Substanz, welche beim Erwärmen mit Alkalien unter Ammoniakentwickelung in eine neue, der Weinsäure isomere Säure, die *Glycoweinsäure*, $G_4H_6\Theta_6$, übergeht. Diese Säure ist zerfliefslich, bei 100° unveränderlich und bei stärkerem Erhitzen denselben Geruch wie die Weinsäure verbreitend. Die Salze der Alkalien, selbst das saure Kalisalz, sind leicht löslich und ihre Lösungen werden durch Chlorcalcium, Chlorbaryum, essigs. Blei und salpeters. Silber gefällt. Das Barytsalz ist $G_4H_4Ba_2\Theta_6 + H_2\Theta$; das Bleisalz $G_4H_4Pb_2\Theta_6 + H_2\Theta$.

Glycoweinsäure.

Zur Darstellung von Citraweinsäure verdampft man, nach L. Carius (2), die (durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreite) Lösung von chlorcitramals. Baryt, wie sie durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Citraconsäure entsteht (3), mit einem Ueberschufs von Barythydrat wiederholt zur Trockne, digerirt den Rückstand mit einer zur völligen Abscheidung des Baryts ungenügenden Menge von verdünnter Schwefelsäure und fällt nun den Rest des Baryts vollkommen mit Schwefelsäure aus. Das Filtrat hinterläfst nach dem Verdampfen und Entfärben mit Thierkohle die Citraweinsäure als durchsichtige, amorphe und zerfliefsliche Masse, die über 100° schmilzt und unter Entwickelung saurer Dämpfe verkohlt. Beim Neutralisiren mit kohlens. Alkali oder Ammoniak entstehen amorphe Salze von der Formel $G_5H_6M_2\Theta_6$; nur das Kalisalz ist in Nadeln krystallirbar. Die freie Säure wird durch essigs. Blei gefällt; in den neutralen Alkalisalzen

Citraweinsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 168; Chem. Centr. 1865, 282; Bull. soc. chim. [2] III, 295; Ann. ch. phys. [4] IV, 497. — (2) In der S. 397 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1863, 386.

entstehen durch Blei- und Silbersalze Niederschläge, die in freier Säure wie im Ueberschuſs des Alkalisalzes löslich sind; Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlorzink und Chlorkupfer bewirken keine Fällung. Die Citraweinsäure reducirt ammoniakalische Silberlösung erst beim Sieden und verhindert die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien. Analysirt wurden das Barytsalz, $\mathrm{Є_5H_4Ba_2Θ_6}$, sowie die Bleisalze $\mathrm{Є_5H_6Pb_2Θ_6}$ und $\mathrm{Є_5H_6Pb_2Θ_6, Pb_2Θ}$. Durch Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf Citraconsäure entsteht keine Citraweinsäure.

Oxypyroweinsäure.

Von der Betrachtung ausgehend, daſs entsprechend den Formeln :

		Cyanür	Säure
Monochlorhydrin	$C_6H_7O_4Cl$	$C_6H_7O_4Cy$	$C_8H_8O_8$
Dichlorhydrin	$C_6H_6O_2Cl_2$	$C_6H_6O_2Cy_2$	$C_{10}H_8O_{10}$
Trichlorhydrin	$C_6H_5Cl_3$	$C_6H_5Cy_3$	$C_{12}H_8O_{12}$

aus einem dreiatomigen Alkohol (Glycerin) *drei* Säuren mit zunehmender Basicität entstehen müssen, analog wie aus dem Aethylenglycol *zwei* Säuren (Milchsäure und Bernsteinsäure) sich bilden, hat M. Simpson (1) jetzt auch das dem Dichlorhydrin entsprechende, der Carballylsäure (2) vorangehende Glied obiger Reihe dargestellt. Erhitzt man 1 Aeq. Dichlorhydrin mit 1 Aeq. Cyankalium und Alkohol in verschlossenen Gefäſsen 24 Stunden auf 100°, so bildet sich Chlorkalium und die davon abfiltrirte und mit Kalihydrat bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekochte Flüssigkeit liefert, verdampft und mit Salpetersäure zersetzt, die als *Oxypyroweinsäure* bezeichnete Säure $C_{10}H_8O_{10}$. Dieselbe wird von dem Salpeter durch Alkohol getrennt, in wässeriger Lösung mit Chlor entfärbt und aus dem durch fractionirte Fällung bereiteten weiſsen Silbersalz mit Schwefelwasserstoff abgeschieden.

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 44; Ann. ch. phys. [4] II, 484; Bull. soc. chim. [2] II, 367; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 74. — (2) Jahresber. f. 1863, 357.

Sie ist farblos, krystallisirbar, löslich in Wasser, Alkohol und Aether und von entschieden saurem Geschmack. Sie schmilzt bei etwa 135°, zersetzt sich in höherer Temperatur und wird durch essigs. Blei, aber nicht durch Kalkwasser gefällt. Die Alkalisalze geben mit Quecksilberchlorid weifse, mit Eisenchlorid hellbraune, mit Kupfersalzen bläulichweifse Niederschläge, mit Chlorbaryum eine Trübung. Das Silbersalz hat die Formel $C_{10}H_6Ag_2O_{10}$; der Aethyläther, $C_{10}H_6(C_4H_5)_2O_{10}$, ist ölartig und destillirt unter theilweiser Zersetzung zwischen 295 und 300°. Die Oxypyroweinsäure ist ihrer Zusammensetzung nach homolog mit der Aepfelsäure und verhält sich zur Pyroweinsäure, $C_{10}H_8O_8$, wie die Aepfelsäure zur Bernsteinsäure.

Carballylsäure.

H. Wichelhaus (1) hat nachgewiesen, dafs die von Dessaignes (2) nur unvollständig beschriebene, aus Aconitsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam entstehende Säure identisch mit Carballylsäure (3) ist. Das aus Aconitsäure mit Natriumamalgam erhaltene Natronsalz wurde zur Darstellung der reinen Säure mit Bleizucker gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die resultirende Säure, zur Entfernung hartnäckig anhängender harzartiger Substanzen, nach mehrmaligem Umkrystallisiren in das Silbersalz verwandelt und dieses dann mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt. Die so gewonnene Säure, C_6H_8O_6, krystallisirt in durchsichtigen Gruppen von prismatischem Habitus; sie schmilzt bei 157° und das Silbersalz, $\text{C}_6H_5Ag_3\text{O}_6$, wie die anderen Salze stimmen in den Eigenschaften mit denen der Carballylsäure überein. Wässerige Carballylsäure erzeugt in einer Lösung von Eisenchlorid eine Trübung, die beim Kochen oder längeren Stehen in einen voluminösen Niederschlag (26,27 bis 26,84 pC. Eisen enthaltend) übergeht. Bern-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 61; Chem. Centr. 1865, 208; Ann. ch. phys. [4] III, 476; Bull. soc. chim. [2] III, 72. — (2) Jahresber. f. 1862, 312. — (3) Jahresber. f. 1863, 357.

steinsäure und Aconitsäure verhalten sich ganz ähnlich. Auch aus salpeters. Silber scheiden die drei Säuren nach kurzer Zeit ihre Silbersalze aus. — H. Hlasiwetz (1) theilt mit, daſs (nach Versuchen von Malin) auch bei der Behandlung von Aconitsäureäther mit Natriumamalgam Carballylsäure gebildet werde. Vermischt man den Aconitsäureäther unter zeitweiser Abkühlung mit soviel Natriumamalgam (0,8 pC. Na enthaltend), daſs eine dicke salbenartige Masse entsteht, so läſst sich derselben durch Aether ein nicht krystallisirbares Product entziehen, welches durch Kochen mit Kali, Fällen der neutralisirten Lösung mit Bleizucker und Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff eine Säure von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Carballylsäure liefert. Das bei 130° wasserfrei werdende Barytsalz entspricht der Formel $C_6H_5Ba_3O_6 + 3\,H_2O$.

Citronensäure. (Acetylcitronensäure.)

Neutrales citronens. Aethyl verwandelt sich, nach J. Wislicenus (2), beim Erwärmen mit 2 Mol. Acetylchlorür in acetylcitronens. Aethyl, $C_{14}H_{22}O_8$, welches nach dem Verjagen der flüchtigen Producte als gelbliches, mit Wasser nicht mischbares, aber in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel zurückbleibt. Dasselbe erstarrt noch nicht bei —20° und destillirt bei 288° (corrig.) gröſstentheils unverändert. Durch Kochen mit Kali zerfällt es in Alkohol, Essigsäure und Citronensäure. Als Ausdruck der Zusammensetzung der Citronensäure und dieses Aethers giebt Wislicenus die Formeln :

Citronensäure

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} O \\ CO\,.\,CO\,.\,CO \end{matrix}\right)''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3.$$

Acetylcitronens. Aethyl

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} O \\ CO\,.\,CO\,.\,CO \end{matrix}\right\}''' \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_3.$$

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 754. — (2) In der S. 387 angef. Abhandl.

Aceconitsäure und Citracetsäure.

Läfst man, nach A. Baeyer (1), Natrium auf bromessigs. Aethyl in der Hitze einwirken, so entsteht eine schmierige braune, an der Luft unter Schwärzung zersetzbare Masse, aus welcher im leeren Raum ein etwas oberhalb 200° siedendes, nicht trennbares Gemenge der Aether zweier neuer Säuren, der *Aceconitsäure* und der *Citracetsäure*, abdestillirt werden kann. Die Lösung des rohen Aethers in Barytwasser liefert beim Verdampfen ein schwer lösliches Salz, den aceconits. Baryt, und ein leicht lösliches, den citracets. Baryt. Die dreibasische, mit der Carballylsäure gleich zusammengesetzte Aceconitsäure, $G_6H_8\Theta_6 = G_3H_5, \left.\begin{matrix}G_3\Theta_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$, ist in Aether leicht löslich und krystallisirt, wie die Aconitsäure, in warzenförmig vereinigten Nadeln, welche beim Erhitzen schmelzen, ohne ein krystallisirendes Sublimat zu bilden. Die Lösung wird durch essigs. Blei, durch salpeters. Silberoxyd und Quecksilberoxydul gefällt und verhält sich gegen Kalkwasser wie die Citronensäure. Die Bildung des Aethers erklärt sich aus der Gleichung:

$$\underset{\text{Bromessigs. Aethyl}}{3\,G_2H_2Br(G_2H_5)\Theta_2} = \underset{\text{Aceconitäther}}{G_6H_5(G_2H_5)_3\Theta_6} + 3\,Br + H.$$

Die ebenfalls dreibasische Citracetsäure, deren noch nicht festgestellte Zusammensetzung wahrscheinlich nicht viel von der der Aceconitsäure abweicht, scheint nicht zu krystallisiren; das dreibasische Barytsalz reagirt stark alkalisch, das Silber- und Bleisalz sind amorphe, in Wasser lösliche Niederschläge.

Citramalsäure.

Die ihrer Bildungsweise nach schon im Jahresbericht f. 1863, 387 erwähnte, der Aepfelsäure homologe *Citramalsäure* erhält man nach L. Carius (2) in folgender Weise:

(1) Berl. Acad. Ber. 1864, 584; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 712; J. pr. Chem. XCIII, 223; Chem. Centr. 1865, 33; Bull. soc. chim. [2] III, 193; Ann. ch. phys. [4] IV, 503. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 159; im Ausz. J. pr. Chem. XCIV, 106; Chem. Centr. 1864, 666; Ann. ch. phys. [4] I, 490; Bull. soc. chim. [2] I, 376.

Citramalsäure. Man erwärmt eine 10procentige Lösung von Monochlorcitramalsäure mit metallischem Zink, so lange noch deutliche Gasentwickelung bemerkbar ist, fällt dann die verdünnte und mit Ammoniak neutralisirte Lösung durch essigs. Blei und zerlegt den gut ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat hinterläfst nach dem Entfärben mit Thierkohle die Citramalsäure als amorphe, durchsichtige, optisch unwirksame, zerfliefsliche Masse. Sie schmilzt über 100° und zerfällt bei 130° unter Bildung von Citraconsäure : $C_5H_8O_5 - H_2O = C_5H_6O_4$. Von den Salzen der Citramalsäure sind nur die der Formel $C_5H_6M_2O_5$ entsprechenden leicht darstellbar; die in Wasser schwer löslichen Salze lösen sich leicht in der freien Säure wie in den Alkalisalzen. Das Kalisalz, $C_5H_6K_2O_5$ (bei 100°) und das entsprechende Ammoniaksalz krystallisiren in rhombischen Tafeln, welche unter Wasserverlust in gelinder Wärme schmelzen; das Barytsalz, $C_5H_6Ba_2O_5 + H_2O$ (bei 100°) wird erst bei 150° wasserfrei und ist nur in siedendem Wasser leicht löslich; das Bleisalz, $C_5H_6Pb_2O_5$, ist ein weifser, in der freien Säure und ihren Salzen sowie in essigs. Blei löslicher Niederschlag; ein anderes Bleisalz, $C_5H_6Pb_2O_5$, PbHO, entsteht bei Gegenwart von Ammoniak oder durch Fällung mit Bleiessig. Das Silbersalz ist in warmem Wasser leicht löslich, krystallisirt in Nadeln und zersetzt sich unter Abscheidung von Silber sehr leicht.

Chinasäure. C. Zwenger und C. Himmelmann (1) fanden unter den Producten der trockenen Destillation der Chinasäure aufser normaler Benzoësäure, Benzol, Phenylsäure und Hydrochinon auch Brenzcatechin, aber keine salicylige Säure. Das von Zwenger (2) schon früher auch aus chinas.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 203; J. pr. Chem. XCIV, 109; Chem. Centr. 1864, 814; Bull. soc. chim. [2] II, 376 (auch III, 486). — (2) Jahresber. f. 1860, 278.

Kalk erhaltene Brenzcatechin findet sich neben Hydrochinon in der von der Benzoësäure abfiltrirten Flüssigkeit und läfst sich durch Fällen mit Bleizucker, Zerlegen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Sublimiren des verdampften Filtrats rein abscheiden. Der von Uloth (1) neben Brenzcatechin durch trockene Destillation der Extracte verschiedener Ericineen erhaltene und als Ericinon bezeichnete Körper ist nach Zwenger und Himmelmann, wie schon Hesse (2) vermuthete, identisch mit Hydrochinon (vgl. auch Arbutin).

Schleimsäure. (Acetylschleimsäure.)

Schleims. Aethyl verwandelt sich, nach von A. Werigo ausgeführten, von Wislicenus (3) mitgetheilten Versuchen beim Erwärmen mit 4 Mol. Acetylchlorür im Wasserbad unter Entwickelung von Salzsäure in tetracetylschleims. Aethyl von nachstehender Formel :

Schleimsäure	Tetracetylschleims. Aethyl
$\mathrm{C_6H_{10}O_8}$.	$\mathrm{C_{18}H_{26}O_{12}}$.

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{H_4}\\ \mathrm{C_4H_4}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_4}\\ \mathrm{CO\,.\,CO}\end{matrix}\right)\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} \qquad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{(C_2H_3O)_4}\\ \mathrm{C_4H_4}\end{matrix}\right)\mathrm{O_4}\\ \mathrm{CO\,.\,CO}\\ \mathrm{(C_2H_5)_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}.$$

Der aus Alkohol umkrystallisirte Tetracetylschleimsäureäther bildet farblose nadelförmige Krystalle, welche sich bei 17° in 244 Th. 95 procentigem, leichter in siedendem Alkohol und nur wenig in Aether oder Wasser lösen. Er schmilzt bei 177°, erstarrt wieder krystallinisch, sublimirt schon oberhalb 150° und destillirt in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Mit Kalilauge zerfällt er in der Siedehitze in Alkohol, Schleimsäure und Essigsäure.

Muconsäure.

F. Bode (4) hat die von Liès-Bodart (5) durch Behandlung von Schleimsäure mittelst Fünffach-Chlorphosphor erhaltene Säure $C_{12}H_4Cl_2O_8$ näher untersucht. Zu ihrer Darstellung erwärmt man das Gemenge von 6 Aeq.

(1) Jahresber. f. 1859, 568. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXIV, 301. — (3) In der S. 387 angef. Abhandl. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 95; Chem. Centr. 1865, 229. — (5) Jahresber. f. 1856, 455.

Muconsäure. Fünffach-Chlorphosphor und 1 Aeq. Schleimsäure zuletzt bis zu 120° und giefst dann den noch viel Phosphoroxychlorid enthaltenden Retorteninhalt in viel Wasser. Der gröfsere Theil der Säure scheidet sich hierbei als weifses sandiges Pulver ab. Der gelöst bleibende Theil wird durch Sättigen der abgegossenen Flüssigkeit mit Kalkmilch und Zersetzen des verdampften Filtrats mit Salzsäure erhalten. Zur weiteren Reinigung löst man das (35 pC. der angewendeten Schleimsäure betragende) Product in kohlens. Natron und zersetzt die mit Thierkohle entfärbte Lösung mit Salzsäure. Die chlorhaltige Säure löst sich in 19 Th. siedendem, aber sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, etwas weniger in Aether. Sie zersetzt kohlens. Salze, schmilzt noch nicht bei 215°, wird durch Eisenchlorid röthlich, durch salpeters. Silber (auch bei starker Verdünnung) weifs gefällt und durch Kochen mit Baryt oder Kali nicht zersetzt. Die Salze der Alkalien sind sehr leicht löslich, das Ammoniak-, Baryt- und Kalksalz sind krystallisirbar, die Metallsalze sind schwer lösliche Niederschläge. Der neutrale Aether ist flüssig und durch Wasser zersetzbar. Erwärmt man die Säure mit Wasser und Natriumamalgam bis die Lösung durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird, so bildet sich eine neue chlorfreie Säure, die *Muconsäure*, $C_{12}H_8O_8$, welche man durch Ausziehen der mit Salzsäure eingetrockneten Masse mit Aether als weifse blätterige Masse erhält. Sie schmilzt bei 195°, erstarrt bei 185°, löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether, in 110 Th. Wasser von 16° und krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, häufig sternförmig gruppirten Säulen. Die Salze sind meist leicht löslich, amorph; das Ammoniaksalz (aber nicht die freie Säure) wird durch Eisenchlorid röthlich und, wenn nicht zu verdünnt, durch salpeters. Silber weifs gefällt. Das neutrale Zinksalz, $C_{12}H_6Zn_2O_8$, scheidet sich aus heifsem Wasser als weifse amorphe Masse ab. Der Aethyläther ist ein farbloses, in Wasser untersinkendes Liquidum. Durch

Behandlung mit Zink und Salzsäure wird die Muconsäure nicht verändert und auch beim Erhitzen der chlorhaltigen Säure mit Zink auf 140° findet nur theilweise Umwandlung derselben in Muconsäure statt.

Phtalsäure.

Das beim Auflösen von Naphtalin in warmer Schwefelsäure entstehende Gemenge von Sulfonaphtalinsäure, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7(SO_2)\\H\end{matrix}\right\}O$, Disulfonaphtalinsäure, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6(SO_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, und überschüssiger Schwefelsäure liefert nach E. Grimaux (1) bei der trockenen Destillation anfangs Naphtalin und eine wässerige Flüssigkeit, dann in sehr hoher Temperatur und unter reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure lange Nadeln von wasserfreier Phtalsäure, $C_8H_4O_3$. Die wässerige Flüssigkeit enthält neben Schwefelsäure Phtalsäurehydrat, welches sich beim Verdampfen in blätterigen Krystallen abscheidet. Für die Entstehung der Phtalsäure (von der nur sehr wenig erhalten wird) giebt Grimaux die Gleichung :

$$C_{10}H_8 + 8SH_2O_4 = C_8H_4O_3 + CO + CO_2 + 8SO_2 + 10H_2O.$$

Terephtalsäure.

H. Schwanert (2) hat gefunden, dafs die von Ihm (3) bei der Behandlung von Terpentinöl mit Salpetersäure erhaltene Säure nicht Insolinsäure sondern *Terephtalsäure*, $C_8H_6O_4$, war. Er bestätigt die von Warren de la Rue und H. Müller (4) beobachtete Bildung der Terephtalsäure bei der Behandlung von Römisch-Kümmelöl mit Chromsäure und zeigt, dafs diese Säure auch mittelst Salpetersäure eben so wohl aus Römisch-Kümmelöl wie aus anderen flüchtigen Oelen gewonnen werden kann. Cymen, Terpentinöl, Citronenöl, Thymen und Cajeputöl geben Terephtalsäure und Camphresinsäure; Cuminol giebt Terephtalsäure, aber keine Camphresinsäure; Campher,

(1) Bull. soc. chim. [2] I, 17; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 127. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 257; Chem. Centr. 1865, 221. — (3) Jahresber. f. 1863, 401. — (4) Jahresber. f. 1861, 428.

Terephtalsäure.

Wermuthöl, Borneol, Pfeffermünzöl geben keine Terephtalsäure aber Camphresinsäure; Thymol giebt keine der beiden Säuren. Aus Thymianöl oder Thymen entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure neben Terephtalsäure auch eine Säure von der Zusammensetzung der Insolinsäure. — Das beim Erwärmen von 1 Th. Terephtalsäure mit 2,6 Th. Phosphorsuperchlorid im Rückstand bleibende Chlorterephtalyl erstarrt beim Vermischen mit 2 Th. Methylalkohol nach und nach zu *terephtals. Methyl*, $Ɵ_8H_4(ƟH_3)_2Ɵ_4$, welches aus Weingeist in weißen, geruch- und geschmacklosen prismatischen Krystallen anschiefst, bei 140° schmilzt, bei 138° wieder erstarrt und unzersetzt sublimirt. Das in analoger Weise erhaltene *terephtals. Aethyl*, $Ɵ_8H_4(Ɵ_2H_5)_2Ɵ_4$, krystallisirt ebenfalls in Prismen, schmilzt bei 44°, erstarrt bei 29° und ist wie die Methylverbindung in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und Aether. — Die von Beilstein (vgl. bei Xylol) durch Oxydation von Xylol mittelst zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure gewonnene Terephtalsäure war identisch mit der auf andere Weise entstehenden Säure. *Terephtals. Ammoniak*, $Ɵ_8H_4(NH_4)_2Ɵ_4$, krystallisirt beim langsamen Verdunsten in kleinen, stark glänzenden Krystallen. *Terephtals. Kalk*, $Ɵ_8H_4Ca_2Ɵ_4 + 3H_2Ɵ$, fällt beim Vermischen der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium nieder und löst sich bei 6° in 1213 Th. Wasser. *Terephtals. Baryt*, $Ɵ_8H_4Ba_2Ɵ_4 + 4H_2Ɵ$, wird in ähnlicher Weise erhalten und krystallisirt aus Wasser in concentrisch gruppirten Tafeln, welche erst bei 150° wasserfrei werden und sich in 355 Th. Wasser von 5° lösen.

Camphersäure.

R. Kemper (1) hat, an Seine frühere Mittheilung (2) anschliefsend, einige weitere Salze der Camphersäure unter-

(1) Arch. Pharm. [2] CXVII, 28; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 1009; J. pharm. [3] XLV, 364. — (2) Jahresber. f. 1862, 270.

Camphersäure.

sucht. Es gelang nicht, ein saures Kali-, Natron-, Lithion- oder Magnesiasalz der Camphersäure darzustellen; ein wasserfreies saures Kalksalz, $C_{20}H_{15}CaO_8$, entsteht beim Kochen des neutralen Salzes mit Camphersäure, Verdampfen zur Trockne und Umkrystallisiren des Rückstands aus wässeriger Lösung. Das Salz bildet grofse, säulenförmige Krystalle, die bei 120° kein Wasser verlieren. Ein wasserhaltiges Salz, $C_{20}H_{15}CaO_8$, 7 HO, bildete sich zufällig in krystallinischen Krusten beim Kochen von kohlens. Kalk mit wässeriger Camphersäure, Verdampfen zur Trockne und Umkrystallisiren des wieder gelösten Rückstands. Bei nochmaligem Kochen des letzteren Salzes mit kohlens. Kalk entstanden krystallinische, in 15 Th. Wasser lösliche Krusten oder säulenförmige Krystalle, deren Kalk- und Wassergehalt annähernd der Formel $C_{20}H_{14}Ca_2O_8 + C_{20}H_{15}CaO_8 + 8\ HO$ entsprach. Ein saures Barytsalz, $C_{20}H_{15}BaO_8 + 2\ HO$, entsteht, neben neutralem Salz, beim Kochen von Camphersäure mit überschüssigem kohlens. Baryt, oder durch Lösen von Camphersäure in der äquivalenten Menge von neutralem Salz. Es krystallisirt in büschelförmig vereinigten Säulen, die in etwa 50 Th. siedendem und in 120 Th. kaltem Wasser löslich sind. Beim Erhitzen der sauren Salze sublimirt zuerst ein Theil der Säure. Den Schmelzpunkt der Camphersäure beobachtete Kemper zwischen 165 bis 172°, den Erstarrungspunkt bei 155 bis 150°.

F. Monoyer (1) zweifelt an der Existenz der von Schwanert (2) als Oxydationsproduct des Camphers durch Salpetersäure erhaltenen Camphresinsäure. Die in körnigen Krystallen auftretende, ursprünglich von Blumenau beobachtete Säure, für welche Schwanert annähernd die Formel $\Theta_{10}H_{16}\Theta_5$ fand, hält Monoyer für wasserfreie Camphersäure (3).

(1) Bull. soc. chim. [2] II, 403. — (2) Jahresber. f. 1863, 395. — (3) Vgl. auch Jahresber. f. 1863, 393.

Gallussäure. (Aethylgallussäure.)

Nach Grimaux (1) erhält man *Monäthylgallussäure*, $\mathrm{C_9H_{10}O_5} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_2O} \\ \mathrm{(C_2H_5)H_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_4}$, durch Sättigen einer Lösung von Gallussäure in 4 Th. 86 procentigem Alkohol mit salzs. Gas, Verdampfen zur Trockne und Neutralisiren des in 5 bis 6 Th. siedendem Wasser aufgenommenen Rückstands mit kohlens. Kalk. Das Filtrat setzt beim Erkalten die durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigende Verbindung in langen Nadeln ab. Die Mutterlauge, aus der zuletzt galluss. Kalk in krystallinischen Krusten anschiefst, liefert durch Verdampfen und Behandeln des Rückstands mit Alkohol oder Aether eine weitere Ausbeute. Die Monäthylgallussäure bildet gelbe, schiefrhombische Prismen, die beim Trocknen undurchsichtig weifs und im Sonnenlicht wieder gelb werden. Sie sind schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Lackmus wird davon nicht verändert; gegen Kali, Natron, Ammoniak und Eisensalze verhält sich die Verbindung wie Gallussäure; letztere erzeugt mit Kalkwasser eine blaue, rasch grün werdende und bei einem Ueberschufs von Säure wieder verschwindende Färbung; ähnlich verhält sich die Monäthylgallussäure, nur dafs die Färbung bei einem Ueberschufs derselben bleibt. Brechweinstein wird nicht davon gefällt. Die Aethersäure schmilzt gegen 158° und zersetzt sich gegen 225°, indem weifse, leichte Nadeln sublimiren, welche sich mit Kalkwasser violett färben, wie Pyrogallussäure; gleichwohl hält Grimaux dieselben für Monäthylpyrogallussäure.

Protocatechusäure.

Schmilzt man, nach H. Hlasiwetz und L. Barth (2), krystallisirte Guajakharzsäure (3) oder zweckmäfsiger das

(1) Bull. soc. chim. [2] II, 94; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 677. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 105; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 346; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 202; Chem. Centr. 1864, 801; Bull. soc. chim. [2] III, 208; vorläufige Notiz: Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 218; Chem. Centr. 1864, 383. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 685; f. 1862, 466.

Proto-catechusäure.

gereinigte Guajakharz mit 3 bis 4 Th. Kalihydrat bis zur Bildung einer homogenen Masse, so enthält die letztere eine krystallisirbare Säure, welche, wie auch die aus Maclurin gewonnene (1), von den genannten Chemikern für identisch mit der Protocatechusäure gehalten wird. Sie wird in nachstehender Weise isolirt : Man übersättigt die geschmolzene Masse mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt zur Entfernung theerartiger Substanzen durch ein genäfstes Filter und schüttelt das Filtrat wiederholt mit Aether. Der Rückstand des ätherischen Auszugs wird in wässeriger Lösung mit essigs. Blei gefällt, der ausgewaschene Niederschlag unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das verdampfte Filtrat der Krystallisation überlassen. Die zuerst anschiefsenden Krystalle (die Mutterlauge enthält bei Anwendung von Guajakharz noch einen anderen unten erwähnten Körper) bilden nach dem Entfärben durch Thierkohle über einander geschobene Aggregate oder zerklüftete Nadeln des monoklinometrischen Systems. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkel blaugrüne, durch Alkalien in Dunkelroth übergehende Färbung. Salpeters. Silber wird erst in der Wärme oder auf Zusatz von Ammoniak reducirt; alkalische Kupferlösung bleibt unverändert. Die Säure schmilzt bei 199°; sie ist lufttrocken = $G_7H_6O_4$, H_2O; bei 100° getrocknet = $G_7H_6O_4$. Untersucht wurden noch das Kalksalz, $G_7H_5CaO_4 + 1^1/_2 H_2O$; das amorphe, bei 160° getrocknete Barytsalz, $G_7H_5BaO_4$; das durch Fällung erhaltene basische Bleisalz, $G_7H_5PbO_4 + Pb_2O$ und das aus verdünnter Essigsäure krystallisirende neutrale Bleisalz, $G_7H_5PbO_4 + H_2O$. Bei der trockenen Destillation liefert die Säure Brenzcatechin, $G_6H_6O_2$. Die Salze der aus Guajakharz wie der aus Maclurin abstammenden Säure färben sich mit Eisenoxydulsalzen schön violett. — Der oben

(1) Jahresber. f. 1863, 595.

erwähnte, in der Mutterlauge bleibende Körper wird, und zwar in geringer Menge, nur aus Guajakharz (nicht aus der krystallisirten Harzsäure) erhalten. Er bildet nach dem Abpressen, Entfärben mit Thierkohle und wiederholtem Lösen in Wasser ein weifses, mehliges Pulver, dessen wässerige Lösung als characteristische Reaction sich mit Alkalien an der Luft schön smaragdgrün färbt. Die Analyse gab 64,62 bis 64,89 pC. Kohlenstoff, 6,40 bis 6,37 pC. Wasserstoff, welchen Zahlen die Formeln $G_9H_{10}O_3$, $G_{12}H_{14}O_4$ oder auch $G_{15}H_{18}O_5$ entsprechen. — Hlasiwetz und Barth (1) theilen ferner vorläufig mit, dafs aus Asa foetida und Myrrhe ähnliche Säuren wie aus Guajakharz gewonnen werden können, und dafs Sie auch Benzoëharz, Drachenblut und Gummigutt in analoger Weise zu untersuchen beabsichtigen.

Catechin. J. Malin (2) fand, dafs sich das Catechin bei der Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat in Protocatechusäure und Phloroglucin zersetzt. Hlasiwetz berechnet, hiervon ausgehend, für das Catechin die Formel $G_{19}H_{18}O_8$; die Zersetzung durch Kali erfolgte dann nach der Gleichung:

Catechin				Protocatechusäure		Phloroglucin
$G_{19}H_{18}O_8$	+	$2\,O$	=	$G_7H_6O_4$	+	$2\,G_6H_6O_3$.

Das ebenfalls Catechin enthaltende Kino liefert, nach Hlasiwetz, 12 pC. Phloroglucin und ist demnach das zweckmäfsigste Material zur Darstellung dieses Körpers.

Säuren aus Berberin. H. Hlasiwetz und H. v. Gilm (3) haben durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Berberin zwei neue sauerstoffreiche Säuren erhalten, von welchen die eine (A) der Protocatechusäure, die andere (B) wahrscheinlich der Opiansäure homolog ist. Das Berberin wird

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 285. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 118; J. pr. Chem. XCIV, 58; Bull. soc. chim. [2] III, 437. — (3) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 97; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 194; Chem. Centr. 1864, 804; im Ausz. Instit. 1864, 88.

Säuren aus Berberin.

von concentrirter siedender wässeriger oder alkoholischer Kalilauge kaum zersetzt; beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich aber, neben einem bräunlichen, nach Chinolin riechenden Dampf, Wasserstoffgas, und die geschmolzene Masse enthält dann die beiden Säuren, die in folgender Weise isolirt werden. Man übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt die abgeschiedene humusartige Substanz ab und behandelt das nahezu zur Trockne verdampfte Filtrat mit starkem Alkohol. Schüttelt man nun den in wenig Wasser gelösten Rückstand des alkoholischen Auszugs mit Aether, so löst sich die Säure A auf, während die Säure B in der wässerigen Flüssigkeit bleibt. Erstere wird nach dem Verjagen des Aethers wiederholt aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt; letztere wird aus der mit kohlens. Natron neutralisirten Lösung mit essigs. Blei gefällt, der in heifsem Wasser vertheilte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das mit Kohle entfärbte stark verdampfte Filtrat nach dem Ansäuern mit etwas Salzsäure der Krystallisation überlassen. Die Säure A krystallisirt in der Gallussäure ähnlichen, zu Gruppen verwachsenen farblosen Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Aether und warmem Wasser lösen. Die Zusammensetzung der lufttrockenen Säure entspricht der Formel $C_8H_8O_4 + H_2O$; sie verliert den Wassergehalt (9,6 pC.) bei 100°. Das weifse, in Essigsäure lösliche Bleisalz ist $C_8H_7PbO_4 + Pb_2O$. Die sauer reagirende Lösung der Säure färbt sich mit Eisenchlorid blaugrün und auf weiteren Zusatz von weins. Ammoniak blutroth. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist in der Kälte gelblich, in der Wärme grün und nach dem Verdünnen mit Wasser röthlich. Die Säure wird durch Bleizucker und salpeters. Quecksilberoxyd gefällt; sie reducirt salpeters. Silber in der Wärme, wie auf Zusatz von Ammoniak; ebenso alkalische Kupferlösung. — Die (nur in geringer Menge entstehende) Säure B bildet irisirende Blättchen oder verwachsene Nadeln, die sich leicht in Alkohol, kaum in

Aether lösen und wie es scheint theilweise unverändert flüchtig sind. Die (nicht mit Sicherheit ermittelte) Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_8O_5 + H_2O$; bei 130° entweicht der Wassergehalt (8,4 pC.); der durch Bleiessig entstehende weiſse Niederschlag führte zur Formel $C_9H_6Pb_2O_5$. Von trockenem Ammoniak nimmt die Säure 8,6 pC. ihres Gewichts auf. Selbst eine stark verdünnte Lösung derselben färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett; durch Salzsäure verschwindet die Färbung wieder. Sie reducirt salpeters. Silber in der Siedehitze, aber nicht alkalische Kupferlösung.

Abietinsäure. R. L. Maly (1) zeigt im Anschluſs an Seine früheren Mittheilungen (2) über die Abietinsäure, daſs das reine Colophonium nicht, wie man bisher annahm, ein Gemenge von mehreren isomeren Säuren (Sylvin-, Pimar- und Pininsäure) nebst indifferenten Harzen ist, sondern der Hauptmasse nach (zu etwa 90 pC.) aus dem Anhydrid der Abietinsäure, $C_{44}H_{62}O_4$, besteht, welches bei der Behandlung des Colophoniums mit wasserhaltigem Alkohol unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser (3,82 pC.) in krystallisirtes Abietinsäurehydrat, $C_{44}H_{64}O_5$, übergeht. Eine Lösung des Colophoniums in absolutem Alkohol liefert auch nach monatelangem Stehen keine Krystalle; bei Anwendung von gewöhnlichem Alkohol bilden sich die krystallinischen Krusten des Hydrats nach einigen Wochen, auf Zusatz von etwas Wasser schon nach einigen Stunden und mit 70 procentigem Alkohol gewinnt man nach 8 Tagen etwa 80 pC. des Colophoniums an reiner Säure. Durch Erhitzen für sich geht das Hydrat nicht in Anhydrid über, wohl aber findet die Umwandlung des Anhydrids in Hydrat bei den an feuchten Tagen krystallinisch werdenden, fast farblosen, amorphen Harzausschwitzungen der Fichten-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 249; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 441; Chem. Centr. 1865, 86; Bull. soc. chim. [2] III, 297; J. pharm. [4] I, 158; Instit. 1864, 408. — (2) Jahresber. f. 1861, 389; f. 1863, 402.

und Lerchenbäume statt. Das Abietinsäureanhydrid (reines Colophonium) ist ein gelbes, sprödes, klares Harz, das sich in Alkohol, Aether und Chloroform löst und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser milchicht gefällt wird. Es wird bei 100° dickflüssig, während das Hydrat erst bei 165° schmilzt. Durch Behandlung mit Alkalien oder beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit Metallsalzen entstehen sogleich abietins. Salze. — Die bisher als Sylvinsäure bezeichnete Substanz hält Maly für unreines Abietinsäurehydrat, die Pininsäure für Abietinsäureanhydrid.

Oxygummisäure.

A. Beyer (1) beschreibt unter dem Namen *Oxygummisäure* ein Zersetzungsproduct der von Reichardt (2) aus Traubenzucker mittelst Kupferoxydalkali erhaltenen Gummisäure. Fällt man aus der durch Zersetzung des Zuckers mit Kupferoxyd und Kali entstandenen Flüssigkeit die gebildete Gummisäure unter Zusatz von etwas überschüssigem Ammoniak direct mit Chlorbaryum, so liefert der schon beim Trocknen unter Kohlensäurebildung sich zersetzende Niederschlag durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und langsames Verdunsten, statt der rhombischen Säulen der Gummisäure, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, stark sauer reagirende sechsseitige Säulen, welche beim Trocknen schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem lockeren Pulver zerfallen. Die Zusammensetzung dieser Säure, von welcher Beyer annimmt, daſs sie aus der Gummisäure durch Austreten von Kohlensäure und Aufnahme von Sauerstoff entstehe, entspricht

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 353; Arch. Pharm. [2] CXX, 200; Bull. soc. chim. [2] III, 437. — (2) Jahresber. f. 1863, 575. — Nach E. Reichardt (Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 234) bildet sich bei der Einwirkung von alkalischer Kupferoxydlösung auf Milchzucker auch Oxalsäure. Bei Anwendung von 2 Th. essigs. Kupferoxyd auf 1 Th. Milchzucker entsteht dieselbe erst bei längerer Einwirkung; bei 4 bis 6 Th. des Kupfersalzes beträgt die gebildete Oxalsäure 7 bis 8 pC. des Milchzuckers.

der (wegen des unpaaren Sauerstoffgehalts nicht wahrscheinlichen) Formel $C_4H_5O_{11} = C_4H_3O_9, 2HO$. Salpeters. Silber giebt in den neutralen Lösungen der oxygummis. Alkalien einen voluminösen, nur wenig am Licht sich verändernden, beim Erhitzen verpuffenden Niederschlag, dessen Silbergehalt der Formel $C_4H_3O_9, 2AgO$ entspricht. Das Barytsalz, $C_4H_3O_9, 2BaO$, ist ein in Salzsäure leicht löslicher, krystallinischer Niederschlag. Trocknet man reinen gummis. Baryt nach dem Befeuchten mit Barytwasser bei 70 bis 80°, so bildet sich, neben Kohlensäure, ebenfalls Oxygummisäure. In essigs. Lösung werden die oxygummis. Salze durch Chlorcalcium nicht gefällt.

Carminsäure. C. Schaller (1) hat die Carminsäure nochmals analysirt und dafür die Formel $G_9H_{10}\Theta_6$ aufgestellt, welche zwar von Schützenberger's (2) Formel $G_9H_8\Theta_5$ nur um 1 Mol. Wasser differirt, aber nicht mit der von Warren de la Rue (3) angegebenen Zusammensetzung in Einklang steht. Schaller betrachtet die Carminsäure als eine zweibasische Säure, deren Salze nach den Formeln $\left.\begin{matrix}G_9H_8\Theta_5\\M_2\end{matrix}\right\}\Theta$ oder $\left.\begin{matrix}G_9H_8\Theta_5\\MH\end{matrix}\right\}\Theta$ zusammengesetzt seien; das Natronsalz werde durch Vermischen der Lösungen von Carminsäure und ätzendem Natron in absolutem Alkohol als ein Niederschlag erhalten, der aus Wasser in warzigen Vegetationen krystallisire. Zur Gewinnung der Carminsäure fällt man das wässerige Decoct der Cochenille mit Bleizucker unter Zusatz von etwas Essigsäure und zerlegt den gewaschenen Niederschlag mit Schwefelsäure. Die vom schwefels. Blei abfiltrirte Flüssigkeit wird noch zweimal mit Bleizucker gefällt und der zweite Niederschlag mit Schwefelsäure (unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses), der dritte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die zur Trockne verdampfte Säure wird in

(1) Bull. soc. chim. [2] II, 414. — (2) Jahresber. f. 1858, 462. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 789.

absolutem Alkohol gelöst und die beim Verdunsten sich bildenden warzigen Vegetationen von einer gelben, in sechsseitigen Tafeln krystallisirenden Substanz durch Waschen mit kaltem Wasser (worin sich nur die Carminsäure löst) befreit. Die nochmals eingetrocknete Carminsäure wird nun aus absolutem Alkohol oder Aether umkrystallisirt.

Cubebensäure.

Das durch Destillation mit Wasser von dem flüchtigen Oel befreite ätherische Extract der Cubeben enthält nach W. Bernatzik (1) eine eigenthümliche harzartige Säure, die *Cubebensäure*, die sich durch Fällung der mit etwas Kali versetzten Lösung des Extracts in schwachem Weingeist mit Chlorbaryum, Umkrystallisiren des niederfallenden unreinen Barytsalzes aus Wasser und Zerlegen mit Schwefelsäure als farbloses, leicht schmelzbares Harz erhalten läfst. Es ist unlöslich in Wasser und Säuren, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether, und bildet mit Alkalien neutrale, in Wasser lösliche und durch alkalische Erden wie durch schwere Metalloxyde fällbare Salze.

Neue, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kohle entstehende Säure.

Terreil (2) beobachtete, dafs sich bei der Darstellung von schwefliger Säure mittelst Schwefelsäure und Kohle im Halse des Kolbens eine sehr kleine Menge einer in Nadeln oder Schuppen krystallisirten Substanz absetzt, welche nach ihren Eigenschaften eine Säure ist. Dieselbe ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und nicht fällbar durch salpeters. Silber oder Chlorbaryum. Sie schmilzt in der Wärme und sublimirt dann ohne Zersetzung in langen weifsen, dem Jodcyan ähnlichen Nadeln; die alkoholische Lösung setzt kurze, sternförmig gruppirte, rhomboïdale Prismen ab. Ob diese Säure Schwefel enthält, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

---

(1) Aus der Wochenschr. der Ges. der Aerzte in Wien 1863, 27 in Chem. Centr. 1864, 191. — (2) Bull. soc. chim. [2] II, 418.

Organische Basen.

Aus Cyan, Cyanäthylen und Cyanoform entstehende Basen.

T. Fairley (1) hat das Verfahren von Mendius (2) zur Umwandlung der Nitrile in organische Basen auch auf das Cyan selbst und die Cyanverbindungen mehratomiger Alkoholradicale angewendet. Er giebt an, daſs durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf *Cyan* eine erst oberhalb 100° siedende Base gebildet werde, deren Platinsalz 41,7 pC. Platin enthalte, entsprechend der Formel des Aethylendiaminplatinchlorids, $Ꞓ_2H_8N_2, 2HCl, 2PtCl_2$. Das Aethylendiamin wäre dann nach der Gleichung : $2ꞒN + H_8 = Ꞓ_2H_8N_2$ aus dem Cyan entstanden. *Cyanäthylen* lieferte eine oberhalb 140° siedende Base, deren Platinsalz (mit 39,45 pC. Platin) der Formel des Butylendiaminplatinchlorids, $Ꞓ_4H_{12}N_2, 2HCl, 2PtCl_2$, entspricht. *Cyanoform* (3) verwandle sich, entsprechend der Gleichung : $ꞒH, Ꞓ_3N_3 + H_{12} = Ꞓ_4H_7, H_6N_3$ in eine von Fairley *Tetrylintriamin* genannte, über 150° siedende Base, deren Platinsalz der Formel $Ꞓ_4H_{13}N_3, 3HCl, 3PtCl_2$ entspreche.

Aus Aldehyden und Aminen entstehende Diamine.

H. Schiff (4) beschreibt eine Anzahl basischer Körper, welche aus der Einwirkung von Aldehyden auf Anilin oder andere Amine hervorgehen. Anilin und Acetaldehyd wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein, indem sich unter Wasserausscheidung eine dicke braune, aromatisch riechende Flüssigkeit bildet. Bei guter Abkühlung ist die letztere gelb, färbt sich aber

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 362; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 567; Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 371; Chem. Centr. 1865, 358. — (2) Jahresber. f. 1862, 324. — (3) Fairley giebt an, das *Cyanoform* bilde sich beim Erhitzen von Chloroform mit Cyankalium und etwas Alkohol in verschlossenen Gefäßen auf 100°, als eine bei gewöhnlicher Temperatur teigartige, bei 100° dickflüssige, nicht flüchtige Masse. — (4) Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 343; vorläuf. Notiz : Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 118; Chem. Centr. 1864, 420; Compt. rend. LVIII, 637; Bull. soc. chim. [2] I, 469. — Compt. rend. LVIII, 1028; Bull. soc. chim. [2] II, 201; Chem. Centr. 1864, 858. — Compt. rend. LIX, 35, 562; LX, 32; Bull. soc. chim. [2] III, 138, 439; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 564; Chem. Centr. 1864, 981; 1865, 300, 427.

beim Aufbewahren oder Erwärmen ebenfalls dunkler. Nach der Entfernung des überschüssigen Anilins mittelst verdünnter Essigsäure und Eintrocknen des in einer Mischung von Alkohol und Aether löslichen Theils bei 100 bis 110° bleibt eine violettroth gefärbte, fadenziehende Masse, welche zwei neue Diamine (Aethylidendiphenamin und Diäthylidendiphenamin) enthält. Diese Basen sind isomer mit den durch Einwirkung von Bromäthylen auf Anilin entstehenden Aethylendiaminen und bilden sich nach den Gleichungen:

Aus Aldehyden und Aminen entstehende Diamine.

Anilin — Aldehyd — Aethylidendiphenamin

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + C_2H_4O = \left.\begin{matrix}C_2H_4''\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + H_2O.$$

Diäthylidendiphenamin

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2\,C_2H_4O = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)_2''\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\,H_2O.$$

Beide Basen werden durch siedenden Alkohol getrennt, in welchem die erstere sich nur wenig, die letztere sehr reichlich löst. *Aethylidendiphenamin*, $C_{14}H_{16}N_2$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in gelben, im reinen Zustand wahrscheinlich farblosen Warzen, welche an der Luft und im Licht sich röthlich färben. Es verbindet sich nur mit stärkeren Säuren zu leicht löslichen, nicht krystallisirbaren Salzen. Das Platinsalz, $C_{14}H_{16}N_2$, HCl, $PtCl_2$, ist gelbroth, krystallinisch, in Wasser unlöslich; das Quecksilbersalz, $C_{14}H_{16}N_2$, HCl, HgCl, ist ein gelber, flockig krystallinischer Niederschlag, welcher bei 130° den ganzen Gehalt an Salzsäure verliert. *Diäthylidendiphenamin* bleibt beim Verdunsten der weingeistigen Lösung als rothe harzige Masse, welche mit Platinchlorid in salzs. Lösung einen orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag von der Formel $C_{16}H_{18}N_2$, HCl, $PtCl_2$ giebt. Die Quecksilberverbindung, $C_{16}H_{18}N_2$, 2 HgCl, ist ein gelblicher, flockiger Niederschlag. Das Diäthylidendiphenamin bildet sich auch (neben salzs. Anilin) durch Behandlung von Aethylidenoxychlorür,

Aus Aldehyden und Aminen entstehende Diamine.

$(\mathrm{C_2H_4})_2\mathrm{O}$, Cl_2 (1) mit Anilin. — Valeraldehyd, sowie die weiteren Aldehyde erzeugen mit Anilin nur eine einzige, der Diäthylidenbase entsprechende Verbindung. Das ebenfalls unter Wärmeentwickelung und Wasserausscheidung entstehende *Diamylidendiphenamin*, $\mathrm{C_{22}H_{30}N_2} = (\mathrm{C_6H_5})_2(\mathrm{C_5H_{10}})_2\mathrm{N_2}$, ist ein gelbes, bitterschmeckendes, nicht in Wasser aber leicht in Alkohol und Aether lösliches Oel, welches sich weder mit Säuren noch mit Platinchlorid verbindet. Aehnliche Eigenschaften hat das aus Oenanthol und Anilin entstehende ölartige *Diönanthylidendiphenamin*, $\mathrm{C_{26}H_{38}N_2} = (\mathrm{C_6H_5})_2(\mathrm{C_7H_{14}})_2\mathrm{N_2}$. — Das schon von Laurent und Gerhardt aus Bittermandelöl und Anilin erhaltene Benzoylanilid, $\mathrm{C_{13}H_{11}N}$, bezeichnet Schiff mit der verdoppelten Formel $\mathrm{C_{26}H_{22}N_2} = (\mathrm{C_6H_5})_2(\mathrm{C_7H_6})_2\mathrm{N_2}$ als *Ditoluidendiphenamin*. Eine Verbindung dieses Körpers mit Jodäthyl, wie sie Borodine (2) beschreibt, existirt nach Schiff nicht. An feuchter Luft, sowie in Berührung mit Salpetersäure, Platin- und Quecksilberchlorid färbt sich des Ditoluidendiphenamin blau. — Benzoïn, $\mathrm{C_{14}H_{12}O_2}$, erzeugt beim Erhitzen mit Anilin auf 200° ein krystallinisches Product, welches mit dem aus Bittermandelöl dargestellten identisch zu sein scheint. Beide verwandeln sich beim Aufbewahren oder beim Erhitzen auf 180 bis 200° in eine amorphe braune Substanz, welche jetzt mit Platinchlorid und Säuren verbindbar ist. Mit Cinnamyl- oder Cuminaldehyd und Anilin entstehen harzartige oder ölartige Producte ohne basische Eigenschaften. Acroleïn erzeugt mit Anilin unter heftiger Einwirkung eine gelbe, geruchlose, amorphe, nicht in Wasser und nur wenig in Alkohol lösliche, durch Quecksilber- und Platinchlorid fällbare Masse, welche von Schiff als *Diallylidendiphenamin*, $\mathrm{C_{18}H_{18}N_2} = (\mathrm{C_6H_5})_2(\mathrm{C_3H_4})_2\mathrm{N_2}$, betrachtet wird. Rautenöl, Campher, sowie Aceton und Butyron verbinden

(1) Jahresber. f. 1858, 291. — (2) Jahresber. f. 1859, 380.

Aus Aldehyden und Aminen entstehende Diamine.

sich nicht mit Anilin. Mit Oenanthol und Aethylanilin entsteht *Oenanthylidendiäthyldiphenamin*, $\text{Ɛ}_{23}H_{34}N_2$ = $\text{Ɛ}_7H_{14}(\text{Ɛ}_2H_5)_2(\text{Ɛ}_6H_5)_2N_2$, als gelbes, zwischen 215 und 220° unter Braunfärbung überdestillirendes, nicht basisches Oel. Mit Bittermandelöl und Aethylanilin bildet sich *Toluidendiäthyldiphenamin*, $\text{Ɛ}_{23}H_{26}N_2$ = $\text{Ɛ}_7H_6(C_2H_5)_2(\text{Ɛ}_6H_5)_2N_2$, als harzartiger, sich leicht blaufärbender, nicht mit Säuren aber mit Platin- und Quecksilberchlorid verbindbarer Körper. Eine Mischung von Anilin und Jodallyl erhitzt sich nach kurzer Zeit unter Bildung einer Krystallmasse, aus welcher durch Kali das *Allylanilin*, $\text{Ɛ}_9H_{11}N$ = Ɛ_3H_5, Ɛ_6H_5,N, abgeschieden wird. Es ist ein brennend schmeckendes, nach Anilin und Geranium riechendes, gelbes Liquidum von dem spec. Gew. 0,982 bei 25° und dem Siedepunkt 208 bis 209°. Die Salze sind krystallinisch, leicht löslich und färben sich mit unterchlorigs. Kalk violett. Mit Oenanthol verwandelt sich das Allylanilin in das gelbe, ölartige, nicht basische *Oenanthylidendiallyldiphenamin*, $\text{Ɛ}_{25}H_{34}N_2$ = $\text{Ɛ}_7H_{14}(\text{Ɛ}_3H_5)_2(\text{Ɛ}_6H_5)N_2$. — Erhitzt man Allylanilin mehrere Tage mit Jodäthyl, so bildet sich eine krystallinische Masse, aus welcher durch Kali *Aethylallylanilin* als dickes, gelbes, zwischen 220 und 225° siedendes Oel abgeschieden wird. Der Säuregehalt des in Nadeln krystallisirbaren sauren oxals. Salzes entsprach der Formel $\text{Ɛ}_{11}H_{15}N$, $\text{Ɛ}_2H_2\Theta_4$. *Diönanthylidendiamylamin*, $\text{Ɛ}_{24}H_{50}N_2$ = $(\text{Ɛ}_7H_{14})_2(\text{Ɛ}_5H_{11})_2N_2$ und *Ditoluidendiamylamin*, $\text{Ɛ}_{24}H_{34}N_2$ = $(\text{Ɛ}_7H_6)_2(\text{Ɛ}_5H_{11})_2N_2$, bilden sich beim Vermischen von Amylamin mit Oenanthol oder Bittermandelöl als nicht basische, ölartige, unter theilweiser Zersetzung destillirbare Flüssigkeiten. Coniin erhitzt sich kaum mit Acetyl-, Acryl- oder Oenanthylaldehyd; es entstehen jedoch unter Abscheidung von Wasser schwere, mit Säuren nicht verbindbare Flüssigkeiten. — *Triönanthylidendiamin*, $\text{Ɛ}_{21}H_{42}N_2$ = $(\text{Ɛ}_7H_{14})_3N_2$, bildet sich beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in wasserfreies Oenanthol unter Abscheidung von Wasser als gelbes aromatisches Oel, welches ober-

halb 400° ohne Zersetzung destillirt und sich weder mit Säuren, noch mit Chloriden verbindet. Schüttelt man Oenanthol mit wässerigem Ammoniak, so entsteht eine butterartige Masse, welche an Aether einen ölartigen Körper abgiebt, der sich nach dem Erhitzen auf 120° wie die vorstehende Verbindung verhält. Derselbe entsteht auch beim Erwärmen von kohlens. oder essigs. Ammoniak mit Oenanthol und ebenso zersetzt sich essigs. Anilin mit Aldehyden unter Ausscheidung von Wasser und Säure und unter Bildung der entsprechenden Diphenamine.

Base aus Aldehyd-ammoniak.

H. Strecker (1) hat die bei der Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak entstehende, schon von A. Strecker (2) beobachtete Base näher untersucht. Beim Verdampfen einer wässerigen Lösung von Aldehydammoniak mit Blausäure bleibt ein brauner Rückstand, welchem die Base durch Behandlung mit Aether entzogen werden kann. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ohne Reaction auf Pflanzenfarben und krystallisirt in langen Nadeln, welche leicht schmelzen und unzersetzt sublimiren. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Ɵ}_9H_{15}N_5$ und ihre Bildung der Gleichung:

$$3(\text{Ɵ}_2H_4\text{Ɵ}, NH_3) + 3\,\text{Ɵ}NH = \text{Ɵ}_9H_{15}N_5 + NH_3 + 3\,H_2\text{Ɵ}.$$

Das salzs. Salz dieser Base ist in Wasser leicht löslich und wie es scheint in der Siedehitze unter Bildung von Salmiak zersetzbar. Von dem aus Aldehyd-Ammoniak und Blausäure bei Gegenwart von Säure entstehenden Hydrocyanaldin, $\text{Ɵ}_9H_{12}N_4$ (3), unterscheidet sich die neue Base nur durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Ammoniak.

Base aus Acroleïn-ammoniak.

Das zuletzt von Hübner und Geuther (4) untersuchte Acroleïnammoniak erhält man nach A. Claus (5) leicht in größerer Menge, wenn man das aus Glycerin

(1) In der S. 417 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1850, 381. (3) Jahresber. f. 1854, 437. — (4) Jahresber. f. 1860, 306. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 185; J. pr. Chem. XCIII, 83; Chem. Centr. 1864, 618; Bull. soc. chim. [2] II, 458.

Base aus Acroleïnammoniak.

mittelst zweifach-schwefels. Kali entwickelte Acroleïn in wässeriges Ammoniak leitet. Die entstandene gelbe Flüssigkeit liefert durch Verdampfen oder (nach Entfernung des überschüssigen Ammoniaks) durch Zusatz von Alkohol und Aether braunrothes, harzartiges, geschmack- und geruchloses Acroleïnammoniak, welches leicht zu einem rothen Pulver zerreiblich ist, und sich nicht in Aether, nur schwer in heißem Alkohol, aber leicht in Wasser löst. In verdünnten Säuren und Alkalien quillt es zu einer sich allmälig lösenden Gallerte auf. Die beim Auflösen in Säuren entstehenden Verbindungen sind braune amorphe Massen. Das mittelst der kalt bereiteten salzs. Auflösung erhaltene Platindoppelsalz ist ebenfalls amorph und entspricht der Formel $C_{12}H_{10}NO_2$, $PtCl_3$. Die für das Acroleïnammoniak (als einer Ammoniumoxydbase) hieraus abgeleitete Formel wäre = $C_{12}H_{11}NO_4$. Beim Erhitzen schmilzt das Acroleïnammoniak und liefert unter Zersetzung neben ammoniakalischem Wasser ein widrig riechendes, gelbliches, an der Luft rasch dunkler werdendes, nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Säuren lösliches Oel. Das aus dem salzs. Salz dieser Base dargestellte, in Octaëdern krystallisirende Platinsalz führte zu der Formel $C_{12}H_8NCl$, $PtCl_2$, woraus Claus für die Base selbst die Zusammensetzung $C_{12}H_9NO_2$ ableitet. Sie wäre dann einfach durch Austreten von 1 Mol. Wasser aus dem Acroleïnammoniak entstanden.

Valeralammoniak und daraus entstehende Basen.

Die zuerst von Parkinson (1), später von Ebersbach (2) dargestellte Verbindung des Valerals mit Ammoniak bildet sich, nach H. Strecker (3), sehr leicht als krystallinische Masse beim Schütteln von *reinem* Valeral mit concentrirtem wässerigem Ammoniak. Bei Anwendung von rohem, nur von Valeriansäure befreitem Valeral bilden

(1) Jahresber. f. 1854, 442. — (2) Jahresber. f. 1858, 297. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 217; J. pr. Chem. XCIII, 77; Chem. Centr. 1864, 769; Bull. soc. chim. [2] II, 452; J. pharm. [3] XLVI, 317.

Valeral-ammoniak und daraus entstehende Basen.

sich erst beim Stehen gröfsere, an der Luft rasch matt werdende Krystalle (Rhomboëder von 92°,5). Das erhaltene Valeralammoniak ist wasserhaltig und entspricht der Formel $C_5H_{10}O$, $NH_3 + 7 H_2O$. Es schmilzt beim Erwärmen unter Bildung von zwei Schichten, deren untere aus Wasser, die obere aber aus wasserfreiem Valeralammoniak, $C_5H_{10}O$, NH_3 besteht. Dasselbe ist mit Cholin isomer und erstarrt beim Erkalten zu einer Masse feiner Krystallnadeln, welche sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Auch in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure ist die Verbindung leicht löslich und daraus durch Ammoniak wieder fällbar; beim Verdampfen der salzs. Lösung bleiben blätterige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, welche neben etwas Salmiak Salzsäure, Valeral und Ammoniak enthalten. Mit salpeters. Silber giebt die alkoholische Lösung des Valeralammoniaks einen weifsen, nur langsam sich schwärzenden Niederschlag. Beim Erwärmen des Valeralammoniaks mit wässeriger Blausäure erhält man eine milchichte Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten eine neue Base in langen farblosen Nadeln abscheidet. Dieselbe hat die Formel $C_{18}H_{33}N_5$ und entsteht nach der Gleichung :

$$3\,C_5H_{10}O + 3\,CNH + 2\,NH_3 = C_{18}H_{33}N_5 + 3\,H_2O.$$

Die Base schmilzt bei 61 bis 62° und löst sich leicht in Aether. Versetzt man die ätherische Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich das salzs. Salz, $C_{18}H_{33}N_5$, HCl, in farblosen, glänzenden Nadeln ab. Dasselbe ist in Wasser schwerlöslich und zerfällt beim anhaltenden Kochen mit Wasser in ein Gemenge von Salmiak und salzs. Leucin.

Erhitzt man, nach J. Erdmann (1), das wasserfreie Valeralammoniak, oder auch eine Mischung von Valeral mit concentrirtem wässerigem Ammoniak in zugeschmolze-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 211; im Ausz. J. pr. Chem. XCIII, 79; Chem. Centr. 1864, 789; Bull. soc. chim. [2] II, 454; J. pharm. [3] XLVI, 317.

Valeral-ammoniak und daraus entstehende Basen.

nen Röhren 6 bis 8 Stunden lang auf 130°, so bildet sich eine neue Base, welche man in folgender Weise rein erhält. Man destillirt (zur Entfernung von unverbundenem Valeral) die obenaufschwimmende Oelschicht mit Wasser und löst dann den nicht flüchtigen, vom Wasser getrennten Theil in concentrirter Salzsäure. Die Lösung setzt beim Stehen Krystallkrusten ab, welche nach dem Waschen mit wenig Wasser, Pressen zwischen Filtrirpapier, Umkrystallisiren aus Alkohol und Waschen mit Aether der Formel $\mathrm{G_{15}H_{34}N\Theta_3Cl}$ entsprechen. Aus diesem Salz (so wie aus der Mutterlauge) gewinnt man die Base durch Schütteln mit Ammoniak und Aether und Verdunsten des letzteren als farbloses, dickflüssiges, in der Wärme stechend riechendes Oel von der Formel $\mathrm{G_{15}H_{33}N\Theta_3}$ und dem spec. Gew. 0,879 bei 22°. Es wird bei der Destillation unter Entwickelung von Ammoniak theilweise zersetzt, reagirt stark alkalisch, löst sich nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und bildet, einmal abgeschieden, nur schwierig krystallisirbare Salze. Das Platindoppelsalz, $\mathrm{G_{15}H_{33}N\Theta_3, HCl, PtCl_2}$, ist harzartig und krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen Körnern. Beim mehrstündigen Erhitzen der Base mit Jodäthyl erfolgt nur theilweise Bildung eines Jodürs, aus welchem durch Behandlung mit Silberoxyd eine stark bitter schmeckende, alkalisch reagirende Base als gelbliches weiches Harz erhalten werden kann. Erdmann giebt für die Entstehung der Base aus Valeralammoniak die Gleichung $\mathrm{3\,G_5H_{10}\Theta + NH_3 = G_{15}H_{33}N\Theta_3}$ und bezeichnet dieselbe als *Triamylidenoxydammoniak* oder *Trioxamyliden*, sofern sie mit dem (noch nicht dargestellten) Triamylenoxydammoniak isomer und mit dem Triäthylenoxydammoniak homolog ist. — Anilin verbindet sich mit Valeral unter Wärmeentwickelung zu einem nicht basischen harzartigen Körper.

T. Petersen (1) betrachtet die von Erdmann er-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 158; Chem. Centr. 1865, 224.

haltene Base, analog dem Hydrobenzamid und den verwandten, aus Aldehyden und Ammoniak entstehenden Körpern als ein tertiäres Amid $(C_5H_{11}O)_3N$ (Trioxamylamin). Die früher (1) als Tricapronylamin beschriebene Base hält Er gegenwärtig für Triönanthylamin, das sich der Gleichung:

Schwefligs. Oenanthylammoniak — Triönanthylamin

$$3\left(\begin{matrix}C_7H_{13}O \\ NH_4\end{matrix}\right\}SO_2\Big) + 3\,Ca_2O = \left.\begin{matrix}C_7H_{15} \\ C_7H_{15} \\ C_7H_{15}\end{matrix}\right\}N + 2\,NH_3 + 3\,Ca_2SO_4.$$

entsprechend bilde.

Triäthylamin.

A. Geuther (2) theilt mit, daſs nach Versuchen von W. Schultze salzs. Triäthylamin bei der Destillation mit salpetrigs. Kali analog wie das Diäthylaminsalz (3) unter Bildung von *Nitrosodiäthylin*, $C_4H_{10}N_2O$, zersetzt werde.

Ueber das Verhalten des mit Aethyl- und Diäthylamin gemengten Triäthylamins bei der Destillation vgl. S. 75.

Salze des Tetrāthylammoniumoxyds.

Al. Classen (4) untersuchte nachstehende Salze des Tetrāthylammoniumoxyds mit Metallsäuren:

Wolframs. Salz	$C_{16}H_{20}NO, 2\,WoO_3$	zerflieſslich
Molybdäns. Salz	$C_{16}H_{20}NO, 2\,MoO_3 + 3\,HO$	zerflieſslich
Zinns. Salze	$C_{16}H_{20}NO, 6\,SnO_2 + HO$ $C_{16}H_{20}NO, 7\,SnO_2 + HO$	Unlösliche Quadratoctaëder
Neutrales chroms. Salz	$C_{16}H_{20}NO, CrO_3$	nicht krystallisirbar
Zweifach-chroms. Salz	$C_{16}H_{20}NO, 2\,CrO_3$	säulenförmige Krystalle
Arsens. Salz	$C_{16}H_{20}NO, AsO_5$	krystallinisch
Antimons. Salz	$2\,C_{16}H_{20}NO, SbO_5$	zerflieſslich.

Die meisten dieser Salze wurden durch Behandlung der Metallsäure mit einer Lösung der Base, das neutrale chroms. (schon früher von Breslauer beschriebene) Salz durch Zersetzung von chroms. Silber mit der Base dargestellt. Die Salze der Wolframsäure, Molybdänsäure und Zinnsäure liefern beim Erhitzen widrig riechende Zersetzungs-

(1) Jahresber. f. 1857, 388. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 494. — (3) Jahresber. f. 1863, 408. — (4) J. pr. Chem. XCIII, 446; im Ausz. Chem. Centr. 1865, 371.

producte, denen sich bei dem chroms. und arsens. Salz noch Aldehyd oder Essigsäure, bei dem antimons. Salz auch Alkohol zugesellt. Das zweifach-chroms. Salz zerfällt beim Erhitzen unter Explosion; das übermangans. Salz ist wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht darzustellen; unter den Umsetzungsproducten des Teträthylammoniumjodids mit übermangans. Silber findet sich Jodäthyl und Jodoform.

Anilin. (Jodanilin.)

Von der Vermuthung ausgehend, dafs die Verschiedenheit der Krystallform des Jodanilins (prismatische haarfeine Nadeln) von der des Brom- oder Chloranilins (Octaëder) durch eine Verschiedenheit der Lage der Atome — wie sie durch die Formeln $\left.\begin{matrix} \mathrm{G_6H_4Br} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\}\mathrm{N}$ und $\left.\begin{matrix} \mathrm{G_6H_5} \\ \mathrm{J} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\}\mathrm{N}$ ausgedrückt ist — bedingt sein könne, untersuchte A. W. Hofmann (1) das Verhalten des Jodanilins gegen Jodäthyl. Er fand, dafs hierbei unter reichlicher Abscheidung von Jod eine Mischung von Aethyl- und Diäthylanilin gebildet wird. Erhitzt man Jodanilin mit Jodwasserstoffsäure auf 100°, so scheidet sich ebenfalls, wenn auch weniger reichlich, Jod ab, unter Rückbildung von Anilin. Beim Erhitzen von Jodanilin mit Toluidin bildet sich sehr leicht Rosanilin.

Aus Anilin und Chlorjod entstehende Körper.

Versetzt man, nach J. Stenhouse (2), eine verdünnte wässerige Lösung eines Anilinsalzes (am Besten die von reinem salpeters. Anilin) mit wässerigem, einen geringen Ueberschufs an Jod enthaltendem Chlorjod, bis in der wiederholt zu filtrirenden Flüssigkeit, statt des anfänglichen amorphen, blaugrünen, fast schwarzen Niederschlags eine grünliche, deutlich krystallinische, aus Nadeln und Schuppen bestehende Ausscheidung erfolgt und behandelt alsdann den mittleren krystallinischeren Theil der

(1) Chem. News IX, 163; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 283. — (2) In der S. 348 angef. Abhandl.

Aus Anilin und Chlorjod entstehende Körper.

Fällung nach dem Trocknen mit heifsem Schwefelkohlenstoff, so löst sich nur die nadelförmige Verbindung, während die Schuppen ungelöst bleiben. Nach dem Abdestilliren des meisten Schwefelkohlenstoffs bildet sich beim Stehen eine krystallinische Masse, welche durch Waschen mit wenig kaltem und Umkrystallisiren aus heifsem Schwefelkohlenstoff, zuletzt aus Weingeist zu reinigen ist. Man erhält so glänzende, oft mehrere Zoll lange, der sublimirten Phtalsäure sehr ähnliche Krystalle, welche sich nicht in Wasser, nur wenig in Aether und verdünnter Salzsäure, etwas mehr in Alkohol und sehr leicht in Schwefelkohlenstoff lösen; die Lösung in Salzsäure wird durch Ammoniak gefällt. Salpetersäure zersetzt die Krystalle unter Entwickelung von Jod; concentrirte Schwefelsäure löst dieselben bei gelindem Erwärmen ohne Veränderung; Ammoniak, sowie ätzende Alkalien bewirken selbst in der Siedehitze keine Zersetzung. Die Analyse ergab (neben 0,5 pC. Chlor) nachstehende procentische Zusammensetzung :

Kohlenstoff	Wasserstoff	Jod	Stickstoff	Sauerstoff
15,74-15,57	1,04-1,10	66,41-66,01	3,3-3,1	13,32.

Die neben dieser nadelförmigen Verbindung beobachteten, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schuppen bilden sich nur in geringer Menge; sie sind röthlich gefärbt, zersetzen sich beim Umkrystallisiren aus Weingeist sehr rasch und verpuffen beim Erhitzen unter Schmelzung und Entwickelung von Jod.

Nitranilin.

E. J. Mills (1) hat gefunden, dafs die beiden Modificationen des Nitranilins (α Nitranilin aus Dinitrobenzol mittelst Schwefelammonium, β Nitranilin aus Nitroacetanilid mittelst Kali bereitet) durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Jod in jodwasserstoffs. Phenylendiamin verwandelt werden. Das mit α Nitranilin

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 153; im Ausz. Chem. News IX, 162; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 282.

erhaltene Salz ist jedoch leicht löslich und krystallisirt in undeutlichen Blättchen, während das Salz aus β Nitranilin schwer löslich ist und in breiten, glimmerartig glänzenden, rectangulären Tafeln anschiefst. Aus vergleichenden Versuchen scheint ferner hervorzugehen, dafs das β Nitranilin unter sonst gleichen Umständen durch Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,44 bis 1,6) erst in etwas höherer Temperatur (93 bis 98°), also schwieriger angegriffen wird, als das α Nitranilin (82 bis 94°); bei sehr starker Säure fallen indessen die Temperaturen, bei welchen die Einwirkung statt findet, zusammen. Mills vermuthet, die Isomerie der beiden Nitraniline sei durch eine Verschiedenheit der (Nitryl genannten) Atomgruppe $N\Theta_2$, also durch die Existenz zweier Arten von Nitryl bedingt.

Oxyanilin. Amidosalicylsäure zerfällt, nach R. Schmitt (1), bei vorsichtigem Erhitzen mit 2 Th. Bimssteinpulver in Kohlensäure und in eine von Ihm Oxyanilin genannte Base :

$$C_{14}H_5(NH_2)O_6 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + C_2O_4.$$

Das Oxyanilin bildet, nach der Entfernung eines braunen Nebenproducts durch essigsäurehaltigen Alkohol, weifse Nadeln, deren wässerige Lösung für sich bald braun, durch Alkalien indigblau und durch Säuren wieder entfärbt wird. Die Oxyde edler Metalle werden von dem Oxyanilin unter Bildung einer violetten Flüssigkeit reducirt; mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff bildet es Salze, die nur bei einem Säureüberschufs beständig sind.

Toluidin. Zur Darstellung des Toluidins in gröfserem Mafsstabe verwendet H. Müller (2) Toluol, welches zwischen 108 und 114° siedet (der eigentliche Siedepunkt liegt bei 111

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 194; Chem. News IX, 184; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 280; Chem. Centr. 1865, 126; Ann. ch. phys. [4] III, 464; Bull. soc. chim. [2] III, 212. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 161; Dingl. pol. J. CLXXII, 145; Chem. News IX, 169; J. pharm. [3] XLVI, 310.

bis 113°). Da das Toluol leicht in Dinitrotoluol übergeht, so läfst man am besten Salpeterschwefelsäure langsam zu demselben fliefsen und reducirt dann das Product mittelst Eisen und Essigsäure. Das erhaltene krystallinische Toluidin wird von anhängender flüssiger Base durch Uebergiefsen mit dem bei 80 bis 100° siedenden (vorzugsweise aus Heptylwasserstoff bestehenden) Theil des amerikanischen Steinöls oder der Burmese-Naphta befreit und schliefslich aus diesem Kohlenwasserstoff umkrystallisirt (1).

Acetanilid und Acetoluid.

C. G. Williams (2) hat gefunden, dafs *Acetanilid*, C_8H_9NO, sich sehr leicht durch Cohobiren von Anilin mit starker Essigsäure oder durch Kochen beider und schliefsliche Destillation, bis das Product im Retortenhals erstarrt, gewinnen läfst. Nach Perkin's Beobachtung enthält das rohe, nach dem Verfahren von Béchamp unter Anwendung von überschüssiger und starker Essigsäure bereitete Anilin bisweilen Acetanilid. Das durch Destillation erhaltene Acetanilid ist eine weifse, paraffinähnliche Masse; aus Wasser krystallisirt es in farblosen Blättchen. Es hat das spec. Gew. 1,099 bei 10°,5, schmilzt bei 101° und destillirt bei 295° unter einem Druck von 0,755 M. Die Dampfdichte (ermittelt in einer Atmosphäre von Quecksilberdampf) ist = 4,847 (ber. 4,671). Es bleibt hierbei im Ballon ein brauner nicht in Alkohol oder Benzol, wohl

(1) Das Xylol des Steinkohlentheers siedet nach H. Müller bei 140° und zeichnet sich dadurch aus, dafs es mit rauchender Salpetersäure sehr leicht Trinitroxylol bildet, welches dem Trinitromesitylol sehr ähnlich ist. Das Xylol des Steinkohlentheers ist identisch mit dem in der Burmese-Naphta enthaltenen und mit dem Petrol des Steinöls von Sehnde (vgl. Jahresber. f. 1856, 606; f. 1860, 468). Der zwischen 150 und 200° übergehende Theil des Steinkohlentheeröls besteht der Hauptmasse nach aus einem leicht veränderlichen, dem Kautschin sehr ähnlichen Kohlenwasserstoff. — (2) Chem. Soc. S. [2] II, 106; Chem. News IX, 104; Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 288; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 315; J. pr. Chem. XCIII, 80; Chem. Centr. 1864, 973; Bull. soc. chim. [2] II, 207.

Acetanilid und Acetoluid.

aber in concentrirter Schwefelsäure löslicher Rückstand. Das Acetanilid löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und ätherischen Oelen und krystallisirt aus letzteren in grofsen Nadeln. Die alkoholische Lösung wird nicht durch Wasser gefällt. Es löst sich leicht in warmer Schwefelsäure und Salzsäure und verwandelt sich in kalter Salpetersäure in β Nitranilin. Mit Natrium erhitzt zerfällt es in Anilin und in wenig eines basischen Oels von hohem Siedepunkt.

G. Städeler und A. Arndt (1) fanden in einer durch Destillation von rohem Anilin und Eisessig in einer Anilinfabrik gewonnenen Masse hauptsächlich Acetanilid und Acetoluid (2), die durch wiederholte Krystallisation getrennt werden können. Das durch Krystallisation aus Wasser, durch Waschen mit verdünnten Säuren und Natronlauge, schliefslich durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigte *Acetanilid*, $C_{16}H_9NO_2 = C_{12}H_5, C_4H_3O_2, HN$, bildet geruch- und fast geschmacklose Körner oder Blättchen, die sich leicht in Weingeist, Aether und heifsem Wasser lösen, während sie bei 6°,5 189 Th. Wasser zur Lösung erfordern. Es schmilzt bei 106°,5, ist schon bei 100° etwas flüchtig und sublimirt bei 200° unter Entwickelung eines stechenden Geruchs. Aus seiner Lösung in concentrirten Säuren wird es durch Wasser nur bei grofser Concentration gefällt; in verdünnter saurer oder alkalischer Lösung zerfällt es in Essigsäure und Anilin. Das daraus durch Destillation mit alkoholischer Kalilauge und Behandeln des mit Salzsäure übersättigten Destillats mit Natronlauge gewonnene reine Anilin hat das spec. Gew. 1,018 bei 15°,5; es siedet bei 184°,5, löst sich in 31 Th. Wasser von 12°,5 und färbt sich in etwas concentrirter Schwefelsäure gelöst auf Zusatz von chroms. Kali allmälig tief

(1) Aus der Vierteljahrsschr. d. naturf. Gesellsch. in Zürich IX, 180 in Chem. Centr. 1864, 705. — (2) Vgl. die Angaben von Riche und Bérard, Jahresber. f. 1863, 428.

Acetanilid und Acetoluid.

indigblau und dann beim Vermischen mit Wasser grünblau, indem sich grüne, durch Alkalien blau werdende und nun in Weingeist mit blauer Farbe lösliche Flocken abscheiden. Mit Zinnamalgam und Sublimat erhitzt färbt es sich roth, mit Arsensäure bildet es bei 170° Fuchsin. Anilin, zu dessen Bereitung aus Harzbenzoësäure gewonnenes Benzol verwendet war, zeigte ein ganz ähnliches Verhalten (1). — Das *Acetoluid*, $C_{18}H_{11}NO_2 = C_{14}H_7, C_4H_3O_2, HN$, wird von dem es begleitenden Acetanilid durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure oder Essigsäure, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren oder Sublimiren im Kohlensäurestrom befreit. Sublimirt oder rasch krystallisirt gleicht es der sublimirten Benzoësäure; bei langsamer Krystallisation bildet es längere und dickere, zerbrechliche Nadeln. Es ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 145°,5 unter Entwickelung aromatischer, zum Husten reizender Dämpfe und löst sich in 1786 Th. Wasser von 6°,5, aber leicht in Weingeist, Aether und siedendem Wasser. Aus der Lösung in concentrirten Säuren wird es durch Wasser gefällt und durch Kochen mit verdünnten Säuren oder wässerigen Alkalien nicht zersetzt. Mit alkoholischer Kalilauge zerfällt es dagegen leicht in Toluidin und Essigsäure. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von etwas chroms. Kali schön grün. Das aus dem Acetoluid, in derselben Weise wie das Anilin aus dem Acetanilid, abgeschiedene *Toluidin* krystallisirt aus schwachem Weingeist in cholesterinähnlichen Blättchen, oder dickeren, sägeartig verwachsenen Tafeln. Es riecht unangenehm, schmilzt bei 45°, löst sich leicht in Weingeist und Aether und in 285 Th. Wasser von 11°,5. Die Lösung färbt sich nicht mit Chlorkalk, und die farblose Lösung in wenig concentrirter

(1) A. W. Hofmann (Jahresber. f. 1863, 416) hat indessen bestimmt dargethan, dafs das reine, aus Indig oder Benzoësäure abstammende Anilin keinen Farbstoff liefert (vgl. auch S. 431).

Schwefelsäure wird auf Zusatz von chroms. Kali zuerst violett, dann rothbraun, ohne dafs sich beim Vermischen mit Wasser ein Niederschlag bildet.

Diphenylamin.

A. W. Hofmann (1) hat durch Mittheilung der analytischen Ergebnisse bestimmt dargethan, dafs die von Ihm (2) für das Triphenylrosanilin (Anilinblau) aufgestellte Formel $G_{20}H_{16}(G_6H_5)_3N_3$, $H_2\Theta$ richtig und die von Schiff (3) angenommene falsch ist. Das nachstehende Verhalten des Anilinblaus ist eine weitere Bestätigung dieser Formel. Rosanilin (Anilinroth) liefert bei der trockenen Destillation neben viel Ammoniak 40 bis 50 pC. einer flüchtigen, hauptsächlich aus Anilin bestehenden Base. Aus Aethylrosanilin (Anilinviolett) erzeugt sich in derselben Weise Aethylanilin. Das Product der trockenen Destillation des Anilinblaus enthält nun, wie Hofmann zeigt, in dem zwischen 280 und 300° übergehenden Antheil das dem Aethylanilin (als Zersetzungsproduct des Anilinvioletts) entsprechende *Diphenylamin*, $G_{12}H_{11}N = \left.\begin{matrix}(G_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N$. Vermischt man das Destillat mit Salzsäure, so erstarrt es zu einem in concentrirter Salzsäure schwer löslichen Chlorid, welches mit Alkohol gewaschen und umkrystallisirt weifse, an der Luft blau werdende Nadeln bildet. Durch Ammoniak wird daraus das Diphenylamin als farbloses, rasch krystallinisch erstarrendes Oel abgeschieden. Es riecht eigenthümlich nach Blumen, schmeckt aromatisch brennend, schmilzt bei 45° und siedet constant bei 300° (corrig. bei 310°). Es reagirt nicht alkalisch, ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich und verwandelt sich beim Uebergiefsen mit concentrirter Säure sogleich in krystallinische, aber schon

(1) Compt. rend. LVIII, 1131; Instit. 1864, 244; Bull. soc. chim. [2] II, 208; Berl. Acad. Ber. 1864, 369; Lond. R. Soc. Proc. XIII, 341; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 160; J. pr. Chem. XCIII, 208. — (2) Jahresber. f. 1863, 417. — (3) Ebendas. 419.

Diphenyl-amin.

durch Wasser unter Abscheidung der Base zersetzbare Salze. In Berührung mit concentrirter Salpetersäure färbt sich das Diphenylamin wie seine Salze prachtvoll blau. Uebergiefst man die Base mit concentrirter Salzsäure und fügt nun tropfenweise Salpetersäure zu, so färbt sich die Flüssigkeit tief indigblau. Sofern diese Erscheinung auch mit den Producten der Destillation des Rosanilins, Leucanilins und selbst des Melanilins eintritt, ist es wahrscheinlich, dafs das Diphenylamin auch aus diesen Körpern entsteht. Beim Vermischen von salzs. Diphenylamin mit Platinchlorid bildet sich ebenfalls die blaue Lösung. Eine Mischung von Diphenylamin und Toluidin liefert beim Behandeln mit Quecksilberchlorid oder Arsensäure einen violettblauen Farbstoff, wahrscheinlich $C_{26}H_{23}N_3, H_2O = C_{20}H_{18}(C_6H_5)N_3, H_2O$. In einer alkoholischen Lösung von Diphenylamin entsteht auf Zusatz von Brom eine gelbe, in kaltem Alkohol schwerlösliche, aus siedendem Alkohol in seideglänzenden Krystallen anschiefsende Verbindung von der Formel $C_{12}H_7Br_4N = \left.\begin{matrix}(C_6H_3Br_2)_2\\ H\end{matrix}\right\}N$. Benzoylchlorid erzeugt mit Diphenylamin die aus siedendem Alkohol in Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{19}H_{15}NO = \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_7H_5O\end{matrix}\right\}N$. In Berührung mit gewöhnlicher Salpetersäure verwandelt sich diese letztere schon in der Kälte in einen lichtgelben, krystallisirbaren Körper $C_{19}H_{14}N_2O_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_4(NO_2)\\ C_7H_5O\end{matrix}\right\}N$, welcher mit alkoholischer Natronlösung in Benzoësäure und eine neutrale, in gelbrothen Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{12}H_{10}N_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_4(NO_2)\\ H\end{matrix}\right\}N$ zerfällt. Bei Anwendung von rauchender Salpetersäure entsteht der dunkler gelb gefärbte, durch Wasser ausfällbare Körper $C_{19}H_{13}N_3O_5 = \left.\begin{matrix}[C_6H_4(NO_2)]_2\\ C_7H_5O\end{matrix}\right\}N$, aus dessen car-

moisinrother Lösung in alkoholischem Kali durch Wasser die aus Alkohol in rothgelben Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{12}H_9N_3O_4 = \left.\begin{matrix}[C_6H_5(NO_2)]_2\\H\end{matrix}\right\}N$ gefällt wird.

Phenyltolylamin.

A. W. Hofmann (1) hat ferner gezeigt, dafs aus dem s. g. Toluidinblau Phenyltolylamin in analoger Weise erhalten werden kann, wie aus Anilinblau Diphenylamin. Erhitzt man ein Rosanilinsalz (das essigs. z. B.) mit 2 Th. Toluidin, so wiederholen sich sämmtliche Erscheinungen, wie bei dem entsprechenden Versuch mit Anilin. Unter starker und dauernder Ammoniakentwickelung durchläuft das Rosanilin nach und nach sämmtliche Nuançen von Violett, bis es endlich nach 5 bis 6 Stunden in eine braune, metallglänzende, in Alkohol mit tief indigblauer Farbe lösliche Masse von essigs. Tritolylrosanilin (Toluidinblau) verwandelt ist :

Rosanilin — Toluidin — Tritolyl-Rosanilin

$$C_{20}H_{19}N_3 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + 3\left[\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}N\right] = 3NH_3 + C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Behandelt man das gebildete essigs. Salz mit alkoholischem Ammoniak und Wasser, so erhält man die Base, und aus dieser die verschiedenen Salze, die im Allgemeinen löslicher und schwieriger rein darzustellen sind, als die entsprechenden Phenylverbindungen. Das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte salzs. Tritolylrosanilin, $C_{41}H_{38}N_3Cl = C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3$, HCl, bildet kleine blaue, in Wasser unlösliche Krystalle. Unterwirft man eines dieser Salze, z. B. das essigs. Tritolylrosanilin, der trockenen Destillation, so geht zuerst Wasser und Essigsäure, dann ein ölartiges Gemenge von Anilin und Toluidin und zuletzt krystallisirbares *Phenyltolylamin*, $C_{13}H_{13}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}N$, über,

(1) Compt. rend. LIX, 793; Bull. soc. chim. [2] III, 72; Chem. News X, 266; Berl. Acad. Ber. 1864, 598; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 289; J. pr. Chem. XCIII, 215; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 705; Chem. Centr. 1865, 65.

Phenyltolylamin.

welches durch Behandlung mit kaltem Weingeist (zur Entfernung brauner Mutterlauge) und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt wird (1). Es schmilzt bei 87°, siedet (corrigirt) bei 334°,5, löst sich schwerer in Alkohol als das Diphenylamin und bildet wie dieses leicht zersetzbare, mit Salpetersäure sich blau färbende Salze. Das beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit concentrirter Salzsäure in Blättchen niederfallende salzs. Salz hat die Formel $C_{13}H_{13}N$, HCl. Beim Zusammenschmelzen des Phenyltolylamins mit Quecksilberchlorid bildet sich eine dunkle, in Alkohol mit violettblauer Farbe lösliche Masse, welche sich wie die durch Substitution aus dem Rosanilin abgeleiteten Farbstoffe verhält und wahrscheinlich aus *Tolyldiphenylrosanilin*, $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_2(C_7H_7)N_3$, H_2O, besteht. Chlorbenzoyl erzeugt mit Phenyltolylamin eine flüssige, bei Behandlung mit Wasser, Alkali und Alkohol fest werdende und aus letzterem krystallisirbare Verbindung $C_{20}H_{17}NO = (C_6H_5)(C_7H_7)(C_7H_5O)N$, welche bei Behandlung mit gewöhnlicher starker Salpetersäure leicht in gelbrothe Nadeln von *Dinitrophenyltolylbenzoylamid*, $C_{20}H_{15}N_3O_5 = \left.\begin{array}{l} C_6H_4(NO_2) \\ C_7H_6(NO_2) \\ C_7H_5O \end{array}\right\} N$, übergeht. Dieses löst sich in alkoholischer Natronlauge mit schwach carminrother Farbe und zerfällt beim Sieden damit unter Verlust des Benzoylatoms in die krystallisirbare Verbindung $C_{13}H_{11}N_3O_4 = \left.\begin{array}{l} C_6H_4(NO_2) \\ C_7H_6(NO_2) \\ H \end{array}\right\} N$.

(1) Zur Darstellung des Phenyltolylamins genügt es, eine Lösung des trockenen essigs. Rosanilins in 2 Th. Toluidin einige Stunden lang in einem Kolben mit aufgesetzter Röhre im Sieden zu erhalten und die blau gewordene Masse alsdann über freiem Feuer zu destilliren. Das Destillat wird mit Salzsäure und darauf mit Wasser versetzt, wo Anilin, Toluidin und andere basische Körper gelöst bleiben, während das als erstarrende Oelschicht sich abscheidende Phenyltolylamin durch Rectification oder Krystallisation aus Alkohol zu reinigen ist.

Phenyltolylamin.

Durch Behandlung mit Reductionsmitteln entsteht aus dem Dinitrophenyltolylbenzoylamid eine neue, in weifsen Nadeln krystallisirende Base. — Bezüglich der von Schiff (1) für die Bildung des Rosanilins (Anilinroths) gegebenen Formeln zeigt Hofmann, dafs dieselben völlig unzulässig sind, sofern (wie schon im Jahresber. f. 1863, 416 angegeben ist) die Entstehung dieses Farbstoffs an das gleichzeitige Vorhandensein des Anilins und des Toluidins geknüpft ist (2). Das in der Rosanilinschmelze stets vorhandene und darin zuerst von Bolley beobachtete Ammoniak ist kein nothwendiger Begleiter des Anilinroths; es gehört einer anderen Phase der Reaction, zumal der gleichzeitig stattfindenden Blaubildung an, und erzeugt sich, neben erheblichen Mengen von Rosanilin, auch nur spurweise, wenn man Quecksilberchlorid auf eine Mischung von Anilin und Toluidin bei möglichst niedriger Temperatur einwirken läfst. Einen wahrscheinlicheren Ausdruck für die noch nicht völlig aufgeklärte Bildung des Rosanilins bietet die Gleichung : $C_6H_7N + 2\,C_7H_9N = C_{20}H_{19}N_3 + 6\,H$. Der Wasserstoff würde als Wasser, oder als Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff u. s. w. austreten. Es ergiebt sich ferner aus der Bildung des Anilin- und Toluidinblaus, sowie der durch Substitution von Alkoholradicalen entstehenden Violette, dafs das Rosanilinmolecül noch 3 At. ersetzbaren Wasserstoff enthält und dafs somit der (wie

(1) Jahresber. f. 1863, 411. — (2) Die Rosanilinbildung bietet nach Hofmann ein Mittel zum sicheren Nachweis des Toluidins. Der Toluidingehalt des rohen Anilins kann unter eine gewisse Grenze sinken, so dafs sich dasselbe weder durch Destillation, noch durch Umwandlung in oxals. Salz abscheiden läfst. Seine Gegenwart ist aber dann noch mittelst Quecksilberchlorid oder Arsensäure nachweisbar, sofern beim Erwärmen damit die carmoisinrothe Farbe entsteht. Aus gewissen Indigosorten durch Destillation mit Kalihydrat dargestelltes Anilin liefert, zum Beweis des Toluidingehalts, bei der Behandlung mit Sublimat Spuren von Rosanilin. Das aus krystallisirtem Isatin dargestellte Anilin liefert dagegen keine Spur von Rosanilin.

die nachstehenden Formeln der Farbstoffe ausdrücken) vielleicht aus Phenylen und Tolylen zusammengesetzte Atomcomplex $G_{20}H_{16}$ mit dem Werth von 6 At. Wasserstoff in dem Triamin fungirt. Man hätte dann :

Anilinroth	Anilinblau	Anilinviolett
$\left.\begin{matrix}(G_6H_4)'' \\ (G_7H_6)_2'' \\ H_3\end{matrix}\right\} N_3, H_2O$	$\left.\begin{matrix}(G_6H_4)'' \\ (G_7H_6)_2'' \\ (G_6H_5)_3\end{matrix}\right\} N_3, H_2O$	$\left.\begin{matrix}(G_6H_4)'' \\ (G_7H_6)_2'' \\ (G_2H_5)_3\end{matrix}\right\} N_3, H_2O.$

Rosanilin. J. A. Wanklyn (1) beobachtete, dafs das Rosanilin auch durch Einwirkung von salpeters. Aethyl äthylirt werden kann. Er stellt, von der Thatsache ausgehend, dafs das Rosanilin drei ersetzbare Wasserstoffatome enthalte, für diese Base die dem Aethylen G_2H_4 als Grundform entsprechende rationelle Formel $G_2\left\{\begin{matrix}NHG_6H_5 \\ NHG_6H_5 \\ NHG_6H_5 \\ H\end{matrix}\right.$ auf. Die Umwandlung des Rosanilins in Leucanilin durch Aufnahme von Wasserstoff sei dann dem Uebergang des Aethylens in Aethylwasserstoff analog.

Tolylendiamin. Dinitrotoluol wird, nach F. Beilstein (2), durch Zinn und Salzsäure zu Tolylendiamin (3) reducirt : $G_7H_6(NO_2)_2 + 12 Sn + 12 HCl = G_7H_6(NH_2)_2 + 4 H_2O + 12 SnCl$. Aus der zinnfreien Lösung krystallisirt das salz. Salz der Base.

Diazobenzol. P. Griefs (4) hat eine Anzahl neuer Stickstoffverbindungen beschrieben, welche sich theils vom Diazobenzol, theils vom Benzidin ableiten. Das seiner Bildung nach schon im Jahresbericht f. 1862, 339 u. 342 erwähnte *salpeters. Diazobenzol*, $G_6H_4N_2, NHO_3$, wird am besten durch rasches Einleiten von salpetriger Säure in eine kalt gesättigte Lösung von salpeters. Anilin erhalten. Wenn die Lösung auf Zusatz von Kali kein Anilin mehr abscheidet, verdünnt man sie mit 3 Vol. Alkohol, so wie mit

(1) Chem. News X, 157. — (2) In der S. 388 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1861, 512. — (4) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 375.

Diazobenzol.

einer hinreichenden Menge von Aether und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Auflösen in kaltem Alkohol und nochmaliges Fällen mit Aether. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Sie ist äufserst explosiv und ihre Lösungen in Wasser oder Alkohol zersetzen sich beim Erwärmen unter Gasentwickelung nach den Gleichungen :

Salpeters. Diazobenzol				Phenylsäure		Stickstoff		Salpetersäure
$C_6H_4N_2, NHO_3$	+	H_2O	=	C_6H_6O	+	N_2	+	NHO_3.

Salpeters. Diazobenzol		Alkohol		Benzol		Dinitrophenylsäure		Aldehyd		
$2(C_6H_4N_2, NHO_3)$	+	C_2H_6O	=	C_6H_6	+	$C_6H_4(NO_2)_2O$	+	C_2H_4O	+	$N_4 + H_2O$.

Schwefels. Diazobenzol, $C_6H_4N_2$, SH_2O_4, scheidet sich beim Vermischen der concentrirten Lösung des salpeters. Salzes mit Schwefelsäure, Alkohol und Aether als Lösung ab, die über Schwefelsäure in zerfliefslichen, beim Erhitzen schwach verpuffenden Prismen krystallisirt. *Bromwasserstoffs. Diazobenzol*, $C_6H_4N_2$, HBr, entsteht beim Vermischen von Diazoamidobenzol mit Brom in ätherischer Lösung :

Diazoamidobenzol				Bromwasserstoffs. Diazobenzol		Tribromanilin		
$C_{12}H_{11}N_3$	+	6 Br	=	$C_6H_4N_2$, HBr	+	$C_6H_4Br_3N$	+	2 HBr.

Es krystallisirt in weifsen Blättchen, welche in kurzer Zeit roth werden und beim Erhitzen heftig verpuffen. Beim Erhitzen verhält sich die wässerige Lösung analog wie die des salpeters. Salzes. *Bromwasserstoffs. Dibromdiazobenzol*, $C_6H_4N_2$, Br_2, HBr, bildet sich als orangefarbenes, krystallinisch erstarrendes Oel beim Vermischen von Bromwasser mit einer der eben beschriebenen Verbindungen. Die Platin- und Golddoppelsalze des Diazobenzols, $C_6H_4N_2$, HCl, $PtCl_2$ und $C_6H_4N_2$, HCl, $AuCl_3$, sind krystallisirbar. Das Platinsalz liefert beim Erhitzen mit kohlens. Natron Chlorbenzol : $C_6H_4N_2$, HCl, $PtCl_2$ = C_6H_5Cl + N_2 + $PtCl_2$, und in analoger Weise zersetzt sich das oben erwähnte Dibromid, $C_6H_4N_2$, Br_2, HBr, unter Bildung von Brombenzol, C_6H_5Br. *Diazobenzol-Kali*, $C_6H_4N_2$, KHO,

Diazobenzol. wird durch Verdampfen von salpeters. Diazobenzol mit überschüssiger Kalilauge und Vermischen der abgepreſsten, in Alkohol gelösten Krystallmasse mit Aether in weiſsen, leicht sich röthenden Blättchen erhalten. *Diazobenzol-Silberoxyd*, $C_6H_4N_2$, $AgHO$, entsteht beim Vermischen des Diazobenzolkali's mit Silberlösung als weiſser, sehr beständiger Niederschlag. Neutralisirt man die wässerige Lösung des Diazobenzolkali's mit Essigsäure, so scheidet sich *Diazobenzol*, $C_6H_4N_2$, als dickes gelbes Oel ab, welches sich nach wenigen Augenblicken unter Gasentwickelung in eine rothbraune klebrige Masse verwandelt. Durch Einwirkung von Anilin oder von anderen Basen, so wie auch von Amidosäuren entstehen neue Doppelbasen oder Doppelsäuren, z. B.:

Salpeters. Diazobenzol		Anilin		Diazo-amidobenzol		Salpeters. Anilin
$C_6H_4N_2, NHO_3$	+	$2\,C_6H_7N$	+	$C_{12}H_{11}N_3$	+	C_6H_7N, NHO_3.

Salpeters. Diazobenzol		Amido-benzoësäure		Diazobenzol-amidobenzoësäure		Salpeters. Amidobenzoësäure
$C_6H_4N_2, NHO_3$	+	$2\,C_7H_7NO_2$	=	$\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_7H_7NO_2\end{matrix}\right\}$	+	$C_7H_7NO_2, NHO_3$.

Diazobenzolimid, $C_6H_4HN_2$, N, bildet sich bei der Einwirkung von Dibromdiazobenzol auf wässeriges Ammoniak:

$$\underset{\text{Dibromdiazobenzol}}{C_6H_4N_2HBr_2} + NH_3 = \underset{\text{Diazobenzolimid}}{C_6H_5N_3} + 3\,NH_4Br.$$

Es ist ein gelbliches, nur im leeren Raum in einem Dampfstrom destillirbares Oel, welches eigenthümlich aromatisch-ammoniakalisch riecht und beim Erhitzen verpufft. Mit Zink und Schwefelsäure verwandelt sich das Diazobenzolimid in Anilin und Ammoniak: $C_6H_5N_3 + 8\,H = C_6H_7N + 2\,NH_3$. *Aethyldiazobenzolimid*, $C_6H_4(C_2H_5)N_2$, N, wird in analoger Weise erhalten. Beim Auflösen von schwefels. Diazobenzol in wenig concentrirter Schwefelsäure entsteht eine neue Sulfosäure, die *Disulfophenylsäure*:

$$\underset{\text{Schwefels. Diazobenzol}}{C_6H_4N_2, SH_2O_4} + SH_2O_4 = \underset{\text{Disulfophenylsäure}}{C_6H_4, S_2H_4O_6} + N_2.$$

Das Barytsalz dieser Säure, $C_6H_4S_2H_2Ba_2O_6$, krystallisirt in Prismen, die freie Säure in zerflieſslichen warzigen

Massen; das Silbersalz hat die Formel $C_6H_4S_2Ag_2\Theta_7$. — Behandelt man eine wässerige Lösung von salpeters. Diazobenzol mit geschlämmtem kohlens. Baryt, so bilden sich (nach den unten gegebenen Gleichungen I und II) zwei neue, als *Phenoldiazobenzol* und *Phenoldidiazobenzol* bezeichnete Körper, von denen der erstere sich leicht in Alkohol, schwerer in Wasser löst und in gelben warzigen Massen oder auch in rhombischen Prismen krystallisirt; der zweite ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt in röthlichgelben Nadeln :

Diazobenzol.

Salpeters. Diazobenzol — Phenoldiazobenzol

$$\text{I.}\quad 2\,(C_6H_4N_2, NH\Theta_3) + H_2\Theta = C_{12}H_{10}N_2\Theta + N_2 + 2\,NH\Theta_3.$$

Phenoldidiazobenzol

$$\text{II.}\quad 3\,(C_6H_4N_2, NH\Theta_3) + H_2\Theta = C_{18}H_{14}N_4\Theta + N_2 + 3\,NH\Theta_3.$$

Beide Körper lassen sich als Verbindungen von 1 Mol. Phenol mit 1 oder 2 Mol. Diazobenzol betrachten; sie sind schwache Säuren und das Silbersalz des Phenoldiazobenzols ist ein blutrother Niederschlag. — Den schon im Jahresbericht f. 1862, 342 kurz erwähnten, aus salpeters. Benzidin mittelst salpetriger Säure entstehenden Körper $C_{12}H_6N_4$ nennt Griefs *Tetrazodiphenyl*. Das schwefels. Salz dieser Base, $2\,C_{12}H_6N_4, 3\,SH_2\Theta_4$, krystallisirt in weifsen, leicht in Wasser, kaum in starkem Alkohol oder Aether löslichen Nadeln und zerfällt beim Kochen der wässerigen oder alkoholischen Lösung nach den Gleichungen :

Schwefels. Tetrazodiphenyl — Diphenylensäure

$$2\,C_{12}H_6N_4, 3\,SH_2\Theta_4 + 4\,H_2\Theta = 2\,C_{12}H_{10}\Theta_2 + N_2 + 3\,SH_2\Theta_4.$$

Diphenyl — Aldehyd

$$2\,C_{12}H_6N_4, 3\,SH_2\Theta_4 + 4\,C_2H_6\Theta = 2\,C_{12}H_{10} + C_2H_4\Theta + 3\,SH_2\Theta_4 + 8\,N.$$

Beim Erhitzen des schwefels. Tetrazodiphenyls mit wenig concentrirter Schwefelsäure bilden sich (nach den Gleichungen I und II) zwei neue Sulfosäuren, deren Trennung auf der ungleichen Löslichkeit der Barytsalze beruht :

Diazobenzol.

Tetrazodiphenyl — Tetrasulfodiphenylensäure

$$\text{I. } C_{12}H_6N_4 + 4SH_2O_4 = C_{12}H_6, S_4H_8O_{16} + N_4.$$

Trisulfodiphenylensäure

$$\text{II. } C_{12}H_6N_4 + 3SH_2O_4 = C_{12}H_6, S_3H_6O_{12} + N_4.$$

Bromwasserstoffs. Tetrabrom-Tetrazodiphenyl, $C_{12}H_6N_4$, 2 HBr, Br_4, bildet orangegelbe Krystalle und spaltet sich beim Erhitzen mit Alkohol nach der Gleichung :

Tetrabromid — Bromdiphenyl

$$C_{12}H_6N_4, H_2Br_6 = C_{12}H_8Br_2 + N_4 + Br_4.$$

Das (auch von Fittig durch Einwirkung von Brom auf Diphenyl erhaltene) Bromdiphenyl krystallisirt aus Alkohol oder Aether in bei 164° schmelzbaren und ohne Zersetzung flüchtigen Prismen. Das Platinsalz des Tetrazodiphenyls, $C_{12}H_6N_4$, 2 HCl, 2 $PtCl_2$, bildet gelbe Blättchen, welche beim Erhitzen mit kohlens. Natron Chlordiphenyl liefern. *Tetrazodiphenylamidobenzol*, $C_{12}H_6N_4$, 2 C_6H_7N, setzt sich beim Vermischen einer wässerigen Lösung von salpeters. Tetrazodiphenyl mit Anilin als gelbe Masse ab, die aus Alkohol oder Aether in lanzettförmigen, schwach explodirenden Blättchen krystallisirt. *Tetrazodiphenylimid*, $C_{12}H_6$, H_2N_4, N_2, bildet sich nach der Gleichung :

Tetrazodiphenylbromid — Tetrazodiphenylimid

$$C_{12}H_6N_4, H_2Br_6 + 8NH_3 = C_{12}H_8N_6 + 6NH_4Br$$

und krystallisirt aus heißem Alkohol oder Aether in gelblichen, explosiven Blättchen. Es verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen.

Lutidin. C. Gr. Williams (1) überzeugte sich durch eine Reihe vergleichender Versuche, daſs das im Dippel'schen Oel enthaltende Lutidin, C_7H_9N, bestimmt verschieden ist von der gleich zusammengesetzten und bei der trockenen Destillation des Cinchonins entstehenden Base. In der nachstehenden Zusammenstellung der physikalischen Eigen-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 303.

Lutidin.

schaften ist die Base des Dippel'schen Oels als α Lutidin, die des Cinchonins als β Lutidin bezeichnet :

	α Lutidin	β Lutidin
Spec. Gew. bei 0°	0,9467	0,9555
Siedepunkt	154°	163-168°
Dampfdichte	3,889 bei 201°	3,787 bei 218°.

Beide Basen unterscheiden sich, aufser durch den verschiedenen, beim β Lutidin mehr nicotinartigen Geruch, auch durch die Löslichkeit in Wasser, sofern das α Lutidin schon in 3 bis 4 Vol. zu einer beim Erhitzen sich milchicht trübenden Flüssigkeit löslich ist, während das β Lutidin 25 Th. Wasser erfordert und die Lösung beim Erhitzen klar bleibt. Das Platindoppelsalz (und auch das Goldsalz) des β Lutidins krystallisirt unter sonst gleichen Bedingungen leichter und reichlicher und zersetzt sich auch beim Kochen weit rascher, unter Ausscheidung der unlöslichen Verbindung $Ꞓ_7H_7PtN$, 2 HCl. Ein Mischung von β Lutidin, Salzsäure und Palladiumchlorür erstarrt nach einigen Tagen zu einer granatrothen Krystallmasse des Doppelsalzes $Ꞓ_7H_9N$, HCl, PdCl, während sich mit α Lutidin dieselbe Verbindung auch nach langem Kochen nur in geringer Menge bildet. Erhitzt man eine Lösung von β Lutidin mit Palladiumchlorür, so fällt die schwerlösliche Verbindung $Ꞓ_7H_9PdN$, Cl nieder. Die Aethylirung des β Lutidins mittelst Jodäthyl erfolgt unter Bildung des krystallinischen Jodürs, $Ꞓ_9H_{14}J$, leichter und vollständiger als mit α Lutidin. Vermischt man eine Lösung von schwefels. Kupfer mit β Lutidin, so entsteht ein blafsgrüner Niederschlag, der sich im Ueberschufs der Base zu einer blauen Flüssigkeit löst. Aus dieser Lösung setzen sich grofse blaue Prismen des Salzes 2 $Ꞓ_7H_9CuN$, $SΘ_4$ + 4 $H_2Θ$ ab. — Williams erwähnt ferner, dafs es ihm durch Analyse der Platinsalze gelungen sei, unter den Producten der trockenen Destillation des Cinchonins aufser Chinolin, Lepidin und Dispolin (1) noch fünf weitere homo-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1863, 431.

loge Basen von den Formeln $C_{12}H_{13}N$, $C_{13}H_{15}N$, $C_{14}H_{17}N$, $C_{15}H_{19}N$ und $C_{16}H_{21}N$ nachzuweisen.

Benzylamin. Nach Cannizzaro (1) ist das Toluidin nicht identisch mit dem Benzylamin. Das aus cyans. Benzyl oder aus Chlorbenzyl und Ammoniak bereitete primäre Benzylamin, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N$, ist eine sehr starke, flüssige, dem Aethyl- oder Amylamin nahestehende Base, die sich in allen Verhältnissen in Wasser löst und unter Bildung einer krystallisirten Verbindung Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorbenzyl entstehen drei Basen : das primäre, secundäre und tertiäre Amin, von welchen das letztere von Cannizzaro schon früher (2) beschrieben worden ist.

Benzidin. Erwärmt man, nach N. Zinin (3), Azobenzid mit 4 Th. rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100 bis 115°, so entsteht eine dunkelblaue Masse, welche neben einem harzartigen blauen Körper zum grofsen Theil aus Benzidin besteht.

Pikramin. Die von Roussin (4) durch Behandlung von 1 Th. Pikrinsäure mit 5 Th. Zinn und 15 Th. Salzsäure erhaltenen Krystalle sind nach F. Beilstein (5) ein Doppelsalz von salzs. Pikramin mit Zinnchlorür, $C_6H_3(NH_2)_3$, $3HCl + 2SnCl$.

Naphtylamin. Fügt man, nach R. Böttger (6), einer heifsen weingeistigen Lösung von Nitronaphtalin das gleiche Vol. Salzsäure und dann so viel Zinkblech zu, dafs eine lebhafte Wasserstoffentwickelung eintritt, so bildet sich in kurzer Zeit eine klare Lösung, aus welcher nach dem Filtriren

(1) Bull. soc. chim. [2] II, 126; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 576; Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 128. — (2) Jahresber. f. 1856, 581. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. VIII, 173; J. pr. Chem. XCIV, 314; Chem. Centr. 1865, 192. — (4) Jahresber. f. 1861, 687. — (5) In der S. 388 angef. Abhandl. — (6) Aus dem polytechn. Notizblatt Nr. 17 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 671; Dingl. pol. J. CLXXIII, 460.

salzs. Naphtylamin in warzenförmigen Krystallen anschiefst. Bei Anwendung von Schwefelsäure statt der Salzsäure erhält man eben so leicht das schwefels. Naphtylamin.

C. Lea (1) beobachtete die Bildung einer blauen Substanz, als er den in Aether löslichen Theil von rohem Naphtalinchlorid der Luft aussetzte. Der nur in sehr geringer Menge entstehende Farbstoff war unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; er wurde in einer Atmosphäre von Ammoniak purpurroth und durch Salzsäure wieder blau; wässeriges Ammoniak zerstörte die Farbe vollständig.

Pflanzenbasen. Nicotin.

C. Huber (2) hat in Will's Laboratorium das Verhalten des Nicotins gegen Brom näher untersucht. Flüssiges oder dampfförmiges Brom erzeugen mit wasserfreiem Nicotin unter starker Erhitzung neben weifsen, erstickend riechenden Dämpfen eine mehr oder weniger dunkelgefärbte, in Alkohol lösliche, harzartige Masse. Tröpfelt man eine ätherische Bromlösung in eine ätherische Nicotinlösung, so entsteht unter Zischen zuerst eine milchichte Trübung und dann neben einem gelben, undeutlich krystallinischen Körper ein gelbbraunes Oel, welche beide nicht leicht rein erhalten werden können. Läfst man aber die ätherische Nicotinlösung langsam zu der Bromlösung fliefsen, so dafs auf $3^1/_2$ Th. Brom etwa 1 Th. Nicotin (beide in 5 bis 6 Vol. Aether gelöst) verbraucht wird, so erzeugt sich eine rothe ölartige Verbindung, welche nach dem Waschen mit Aether und Lösen in möglichst *kaltem* Alkohol nach 1 bis 2 Tagen in morgenrothen prismatischen, zu halbkugeligen Massen vereinigten Krystallen anschiefst. Läfst man diese Krystalle in der Mutterlauge, so verschwinden sie nach und nach, indem letztere sich entfärbt. Die Krystalle sind nur an den Enden ausgebildet und ge-

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 360. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 257; Bull. soc. chim. [2] III, 489.

Nicotin. hören, wie es scheint, dem monoklinometrischen System an. Sie sind, wie sich aus der Analyse und dem Verhalten ergiebt, *gebromtes bromwasserstoffs. Bromnicotin*, $\left.\begin{matrix}C_5H_6Br\\C_5H_6Br\end{matrix}\right\}N_2$, HBr + Br_2, dessen Bildung der Gleichung :

$$C_{10}H_{14}N_2 + 6\,Br = (C_{10}H_{12}Br_2N_2, HBr + Br_2) + HBr$$

entspricht. An der Luft werden die Krystalle unter Verlust von Bromwasserstoff hellgelb, matt und feucht; sie lösen sich nur wenig in Wasser, kaum in Aether, aber leichter in Weingeist (jedoch schwieriger als das ursprüngliche blutrothe Oel). Die Lösungen werden beim Stehen farblos und eben so bilden sich beim Erwärmen der Krystalle mit Wasser oder Weingeist unter Schmelzung und Bromentwickelung farblose Lösungen. Beim Verdunsten dieser Lösungen im leeren Raum bleibt bromwasserstoffs. Bromnicotin, $C_{10}H_{12}Br_2N_2$, HBr, als zäher unkrystallisirbarer Syrup. In Berührung mit Kalilauge werden die rothen Krystalle sogleich weiſs, teigartig und verwandeln sich beim Zusammenreiben in eine klare gelbliche (neben Bromkalium auch broms. Salz enthaltende) Flüssigkeit, aus welcher sich nach wenigen Augenblicken eine weiſse käsige Masse absetzt, die aus warmem Wasser in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Der nämliche Körper läſst sich durch Behandlung der rothen Verbindung mit Ammoniak oder frisch gefälltem Silberoxyd erhalten. Er ist nichts anderes als *Bromnicotin*, $C_{10}H_{12}Br_2N_2$. Dasselbe verändert sich in reinem (alkalifreiem) Zustande nicht an der Luft; es löst sich schwer in kaltem, leichter in heiſsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, in Säuren und nur wenig in Aether; es reagirt vollkommen neutral, besitzt weder Geruch noch Geschmack und zersetzt sich beim Erhitzen für sich, aber nicht beim Verdampfen der wässerigen Lösung. Das Platindoppelsalz, $C_{10}H_{12}Br_2N_2$, HCl, $PtCl_2$, krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln. Die Salze des Bromnicotins krystallisiren leichter als die Nicotinsalze; beim Sättigen mit salzs. Gas

Nicotin.

entsteht die Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2N_2$, 2 HCl. Quecksilberchlorid und salpeters. Quecksilberoxydul (aber keine anderen Metallsalze) werden durch Bromnicotin gefällt. Behandelt man das in Weingeist vertheilte rothe gebromte bromwasserstoffs. Bromnicotin mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich Schwefel ab und aus dem stark sauren farblosen Filtrat schiefsen beim Verdunsten kurze Nadeln von zweifach-bromwasserstoffs. Bromnicotin, $C_{10}H_{12}Br_2N_2$, 2 BrH, an, welche beim Erwärmen in syrupartiges einfach-saures Salz übergehen und sich nur aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkrystallisiren lassen. Beide Salze liefern beim Behandeln mit Kali oder Ammoniak Bromnicotin von den oben angegebenen Eigenschaften. Löst man die rothe Verbindung in schwefliger Säure, so enthält die Lösung, wie dies die Formel $C_{10}H_{12}Br_2N_2$, HBr, Br_2 voraussetzt, 3 At. Brom als Bromwasserstoff und eine 2 At. Brom entsprechende Menge von Schwefelsäure. Wird die rothe Verbindung mit Weingeist erhitzt, so bildet sich durch Einwirkung des angelagerten Broms auf den Alkohol Bromal, Bromwasserstoff und bromwasserstoffs. Bromnicotin :

$$4(C_{10}H_{12}Br_2N_2, HBr, Br_2) + C_2H_6O = 4(C_{10}H_{12}Br_2N_2, 2\,HBr) + C_2HBr_3O + HBr.$$

Erhitzt man die rothen Krystalle oder das daraus entstehende Bromnicotin mit Kalilauge zum Sieden, so wird Nicotin regenerirt, welches mit den Wasserdämpfen übergeht. — Huber hat ferner nachgewiesen, dafs das von Wertheim (1) beschriebene Jodnicotin, $C_{10}H_{14}N_2J_3$, als jodwasserstoffs. Jodnicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, HJ + J_2, zu betrachten ist. Das neben diesem letzteren entstehende rothe Oel ist wahrscheinlich der rothen Bromverbindung analog zusammengesetzt.

Die von Wertheim (2) beschriebene Verbindung des Nicotins mit salpeters. Silberoxyd ($C_{20}H_{14}N_2$ + AgO,

(1) Jahresber. f. 1863, 441. — (2) Ebendaselbst.

NO_5) krystallisirt nach G. Werther's (1) Untersuchung in kurzen dicken, ziemlich glattflächigen und glasglänzenden Prismen des monoklinometrischen Systems, an welchen die Flächen $\infty P . 0 P . \infty P\infty$ vorherrschend, $(P\infty)$ und $+ P\infty$ untergeordnet auftreten. Aus den Winkelmessungen $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 84°,12'; $\infty P : 0 P$ = 86°,25'; $0 P : (P\infty)$ = 140°,50' ergiebt sich für die Grundform das Axenverhältniſs a : b : c = Klinodiagonale : Orthodiagonale : Hauptaxe = 0,9068 : 1 : 0,8175 und der spitze Winkel der Hauptaxe mit der Klinodiagonale = 85°,10'; die Neigung der Flächen von $\pm P$ in den schärferen klinodiagonalen Endkanten = 115°,24'; in den stumpferen = 119°,42'; in den orthodiagonalen Endkanten = 110°,9' und in den Seitenkanten = 101°,7'.

Coniin. Piperidin.

Bezüglich der von J. G. Gentele (2) über die Constitution des Coniins und Piperidins ausgesprochenen Ansichten verweisen wir auf die Abhandlungen.

Atropin.

Eine Lösung von Atropin in concentrirter Salzsäure zersetzt sich, nach W. Lossen (3), bei 100° nur langsam, bei 120° schon in einigen Stunden, unter Abscheidung einer syrupartigen, in Aether löslichen Säure, welche durch Destillation, wiederholtes Lösen in Barytwasser und Fällen der mit Thierkohle entfärbten Lösung mittelst Salzsäure rein erhalten wird. Eine nicht weiter controlirte Analyse dieser im Wesentlichen mit der Atropasäure von Kraut und Pfeiffer (4) übereinstimmenden Säure entspricht der Formel $C_{24}H_{22}O_5$. Die von der Atropasäure getrennte saure Flüssigkeit liefert durch Verdampfen ein zerflieſsliches Salz, aus welchem die Base durch Umwandlung in das Platindoppelsalz, Zersetzen des letzteren mit Chlorkalium, Lösen des eingetrockneten Filtrats in Alkohol, Verdampfen und Behandlung des Rückstands mit Kali und

(1) J. pr. Chem. XCII, 357. — (2) J. pr. Chem. XCIII, 374, 376. (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 43; Chem. Centr. 1864, 972; Bull. soc. chim. [2] III, 215. — (4) Jahresber. f. 1863, 443.

Aether erhalten wird. Die vom Aether befreite Base ist ölartig, nach der Destillation im Wasserstoffstrom farblos und krystallinisch erstarrend. Sie schmilzt bei etwa 60°, bleibt weit unter dieser Temperatur flüssig, löst sich in Wasser, leichter noch in Alkohol und Aether mit stark alkalischer Reaction und krystallisirt in mikroscopischen, wie es scheint monoklinometrischen Combinationen des Prisma ∞P mit der basischen Endfläche $0P$. Die Analyse führte zur Formel $C_8H_{15}NO$. Das Platinsalz, $C_8H_{15}NO, HCl, PtCl_2$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in langen orangefarbenen Nadeln oder auch gröfseren rhombischen Prismen. Nimmt man für die Atropasäure die von Kraut aufgestellte Formel $C_9H_8O_2$ an, so läfst sich die Zersetzung des Atropins durch die Gleichung $C_{17}H_{23}NO_3 = C_8H_{15}NO + C_9H_8O_2$ erklären.

Chinabasen.

J. E. de Vrij (1) sowie auch J. E. Howard (2) haben Mittheilungen gemacht über die Menge von Chinabasen und Chinovasäure, welche in der Wurzel- und Stammrinde verschiedener gegenwärtig in Java sowie in Brittisch-Indien (Neilgherries, Madras) cultivirter Cinchonaarten enthalten ist. De Vrij fand, dafs die Wurzelrinde der in den Neilgherries gezogenen Cinchonaarten reicher an organischen Basen ist als die Stammrinde und dafs durch sorgfältige Behandlung der Gehalt vergröfsert werden könne, sofern in der Rinde eines kaum zweijährigen Stämmchens von *C. succirubra*, welches bei der Cultur zur Beschleunigung der Verdickung der Rinde mit Moos umhüllt worden war, 8,409 pC. an Chinabasen aufgefunden wurden. In den Blättern der auf einer Höhe von 1600 Fufs über dem Meer gewachsenen C. succirubra fand de Vrij 2,06 pC., in den Blättern

(1) Pharm. J. Trans. [2] V, 598; VI, 15; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 227. — (2) Pharm. J. Trans. [2] V, 368; Chem. Centr. 1864, 655.

Chinabasen. derselben, aber auf einer Höhe von 5200 Fuſs gezogenen Cinchonaart nur 1,3 pC. Chinovasäure.

F. Koch (1) giebt an, daſs Er sich durch Darstellung in gröſserem Maſsstabe von der Verschiedenheit des β Chinins, des Chinidins und des Cinchonidins überzeugt habe. Das β Chinin findet sich in allen Chinarinden, hauptsächlich aber in den Pitayo-Rinden. Es krystallisirt in langen vierseitigen Säulen oder Nadeln, die an der Luft weiſs und undurchsichtig werden. Es ist kaum in Wasser, leicht in siedendem, schwer in kaltem Weingeist löslich; Aether löst etwas weniger als von α Chinin, jedoch ebensoviel nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol. Schwefels. β Chinin krystallisirt in dem gewöhnlichen Chininsalz ähnlichen, leichten seideglänzenden Nadeln, welche sich leichter als letzteres in Wasser lösen und beim Drücken bei 40 bis 50° im Dunkeln stark leuchten. Es verwittert nicht, verliert auch in der Wärme kein Wasser, färbt sich befeuchtet im Lichte grün und schillert wie das α Chininsalz in wässeriger, mit etwas Schwefelsäure angesäuerter Lösung. — Das Chinidin kommt neben Cinchonidin in den Cartagena-Rinden, seltener in Pitayo-, gar nicht in Calisaya-Rinden vor. Es krystallisirt aus Weingeist in kleinen körnigen Prismen, welche an der Luft nicht undurchsichtig werden, sich weit leichter als β Chinin in Weingeist und fast gar nicht in Aether lösen. Das schwefels. Chinidin krystallisirt in langen glasglänzenden durchsichtigen Nadeln, die sich härter und weniger elastisch anfühlen als schwefels. α Chinin und bei 100° 20 pC. Wasser verlieren. Befeuchtet wird es im Sonnenlicht bräunlichgelb; die angesäuerte Lösung zeigt keinen blauen Schiller und seine Löslichkeit in Wasser steht zwischen der des α und β Chininsalzes. — Das Cinchonidin findet sich (bis zu 1 pC.) nur in einer (kaum mehr im Handel

(1) N. Jahrb. Pharm. XXII, 240.

vorkommenden) Cartagena-Rinde. Es krystallisirt aus Weingeist in kurzen sechsseitigen, in Aether und Weingeist schwer löslichen Säulen. Das in heifsem Wasser sehr leicht lösliche schwefels. Salz krystallisirt als voluminöse, käseartige, nach dem Trocknen kaum krystallinische Masse, deren Lösung ebenfalls nicht schillert. — Zur Untersuchung von schwefels. α Chinin übergiefst Koch 1 Grm. des Salzes mit 2 Grm. Ammoniak und 8 Grm. Aether. Löst sich beim Schütteln alles, so war das Salz rein; bleibt ein Rückstand, so ist derselbe Chinidin oder Cinchonidin, wenn er sich auf Zusatz einiger Tropfen Weingeist löst; Cinchonin, wenn er sich nicht löst. Ein Gehalt an β Chinin läfst sich in dem Salz an der grünlichen, harten und körnigen Beschaffenheit so wie daran erkennen, dafs in dem verwitternden Salz seideglänzende Fäden bleiben.

Chinabasen.

W. Stoddart (1) empfiehlt zur Unterscheidung der Chinabasen die Anwendung des Schwefelcyankaliums. Der damit in einer Chininlösung erzeugte Niederschlag erscheine unter dem Mikroscop als lange zarte Nadeln, die Chinidinverbindung in runden krystallinischen Massen und die des Cinchonins in grofsen wohlausgebildeten Prismen.

de Vrij und Alluard (2) zeigen durch eine Reihe von Versuchen, dafs selbst die besten Sorten von käuflichem schwefels. Chinin in Folge eines wenn auch spurweisen Gehaltes einer anderen Chinabase nicht genau das Rotationsvermögen des reinen Chinins besitzen. Als das beste Mittel, sich reines Chinin zu verschaffen, bezeichnen sie die Umwandlung der Base in das Herapath'sche zweifach-schwefels. Jodchinin, welches schwerer löslich ist, als die entsprechenden Verbindungen der anderen Chinabasen. Das aus diesem Salz nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene reine Chinin ergab das Rotationsvermögen :

(1) Pharm. J. Trans. [2] VI, 241. — (2) Compt. rend. LIX, 201; J. pharm. [3] XLVI, 192; Chem. Centr. 1864, 1116.

In Alkohol gelöst : $(\alpha)j = -104^{\circ},85$ oder $(\alpha)r = -141^{\circ},33$
In Essigsäure gelöst : $(\alpha)j = -287^{\circ},16$ oder $(\alpha)r = -220^{\circ},16$.

X. Landerer (1) beobachtete die den Chininsalzen eigenthümliche Phosphorescenz besonders deutlich beim Zerreiben des krystallisirten valerians. Chinins im Dunkeln, jedoch nur an dem mittelst natürlicher Baldriansäure bereiteten Salz.

Opiumbasen. Cl. Bernard (2) theilt die Opiumbasen je nach ihrer durch vergleichende Versuche an Thieren ermittelten, vorzugsweise betäubenden (einschläfernden), aufregenden oder giftigen Wirkung in nachstehende Gruppen ein, in welchen stets die zuerst genannte Base die intensivste Wirkung zeigt. Es wirken :

betäubend :	aufregend :	giftig :
Narceïn	Thebaïn	Thebaïn
Morphin	Papaverin	Codeïn
Codeïn	Narcotin	Papaverin
	Codeïn	Narceïn
	Morphin	Morphin
	Narceïn	Narcotin.

Papaverosin. Deschamps (d'Avallon) (3) fand bei einer Untersuchung der getrockneten Samenkapseln des Mohns (*Papaver somniferum*) aufser den gewöhnlichen Aschenbestandtheilen : Wachs (Cerosin), Meconsäure, Weinsäure, Citronensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Kieselsäure; ferner Ammoniak, Morphin (bisweilen etwas Narcotin), Papaverin und Papaverosin. Der von Deschamps als *Papaverin* bezeichnete (aber gleichwohl nicht mit Merck's Papaverin identische) Körper ist farb- und geruchlos, von bitterem Geschmack, löslicher in heifsem Wasser als in kaltem, unlöslich in Aether und Chloroform und aus 70 procentigem Alkohol in kurzen

(1) Arch. Pharm. [2] CXIX, 240. — (2) Compt. rend. LIX, 406; Instit. 1864, 278; J. pharm. [3] XLVI, 241; Bull. soc. chim. [2] II, 465. — (3) Ann. ch. phys. [4] I, 458; im Ausz. Compt. rend. LVIII, 541; Chem. Centr. 1864, 708.

Papaverosin.

perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirend. Er enthält Stickstoff, röthet Lackmus und wird durch Jodquecksilberkalium nicht in wässeriger, wohl aber in salzs. Lösung gefällt. Mit einer Lösung von Jod in Jodkalium färbt sich derselbe blau und die wässerige Lösung wird durch dasselbe Reagens blau, die salzs. Lösung braun gefällt. — Das *Papaverosin* wird durch Digeriren der mit Wasser erschöpften Mohnkapseln mit 56 procentigem Alkohol, Behandeln des alkoholischen Extracts mit Aether, Aufnehmen des ätherischen Auszugs in Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren der durch Magnesia gefällten Base aus Alkohol gewonnen. Es ist farb-, geruch- und fast geschmacklos, reagirt schwach alkalisch, löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, heifsem Olivenöl und Benzol; es krystallisirt nicht aus Aether oder Chloroform, wohl aber aus den anderen Lösungsmitteln in wahrscheinlich monoklinometrischen längeren oder kürzeren Prismen. Die salzs. Lösung trocknet zu einer gummiartigen Masse ein; Ammoniak erzeugt darin eine milchichte, krystallinisch werdende Trübung. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Base violett, beim Erhitzen roth und auf Zusatz von etwas Salpetersäure dunkel orangefarben. Die Lösung des Papaverosins wird gefällt : durch Platinchlorid weifslich, durch jodhaltiges Jodkalium und chroms. Kali gelb; durch Jodquecksilberkalium, molybdäns. Ammoniak, Baryumsuperoxyd, Ferro- und Ferridcyankalium weifs.

Narceïn.

O. Hesse (1) bestätigt für das Narceïn die von Anderson (2) aufgestellte Formel $C_{46}H_{29}NO_{18}$. Es krystallisirt aus kochendem Wasser, Alkohol oder verdünnter Essigsäure in langen weifsen Prismen, welche bei 145°,2 schmelzen, amorph erstarren und in höherer Temperatur nach Häringslake riechende Dämpfe entwickeln; der nicht

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 250; im Ausz. J. pr. Chem. XCIII, 478; Chem. Centr. 1864, 818; J. pharm. [3] XLV, 367; Bull. soc. chim. [2] I, 384. — (2) Jahresber. f. 1852, 589.

Narceïn. zu lange erhitzte Rückstand enthält dann eine in Aether unlösliche, in Wasser lösliche, mit Eisenchlorid sich blau färbende Substanz. 1 Th. Narceïn erfordert bei 13° 1285 Th. Wasser, 945 Th. 80 procentigen Alkohol und etwa 800 Th. verdünnte Essigsäure zur Lösung. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich dasselbe nicht grün (wie Anderson angiebt), sondern schwarz, in dünneren Schichten violett. Das schwefels. Salz krystallisirt in kleinen Prismen, die durch heifses Wasser sogleich, durch kaltes langsam in Narceïn und Schwefelsäure zerfallen; das pikrins. Salz bildet eine ölige gelbe, in kochendem Wasser leicht lösliche Masse; das gerbs. Salz grauweifse Flocken; das Quecksilberchloridsalz ist anfangs ölig und setzt sich nach einiger Zeit in concentrisch gruppirte kurze Prismen um; das Platinsalz, $C_{46}H_{29}NO_{18}$, HCl, $PtCl_2$ + 2 HO, ist ein amorpher, bald krystallinisch werdender, das Goldsalz ein gelber, aus kochendem Wasser ölartig sich abscheidender Niederschlag.

Aconitin. W. Procter (1) fand bei vergleichenden Versuchen über den Gehalt der Wurzeln von *Aconitum Napellus* an Aconitin, dafs die amerikanische Pflanze 4,2 pM., die in Europa gewachsene dagegen nur 2 pM. der Base liefere.

Aconellin. Nach der Angabe von T. und H. Smith (2) enthält die Wurzel von *Aconitum Napellus* eine neue, von dem Aconitin verschiedene Base, welche Sie als *Aconella* (dem Gebrauch entsprechender als *Aconellin*) bezeichnen. Man erhält die Base durch Verdampfen des ausgeprefsten Safts der Wurzel bis zur Extractconsistenz, Digeriren des Extracts mit Weingeist, Abdestilliren des letzteren und nochmalige gleiche Behandlung des gelöst gewesenen Antheils. Die weingeistige Lösung wird mit Kalkmilch versetzt, das

(1) Chem. News IX, 87; Bull. soc. chim. [2] I, 470; Chem. Centr. 1865, 336. — (2) Pharm. J. Trans. [2] V, 317; im Ausz. Chem. News IX, 217; Chem. Centr. 1864, 844; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 548, 592; J. pharm. [4] I, 142.

Aconellin.

Filtrat dann mit Schwefelsäure ausgefällt, nach nochmaligem Filtriren verdampft und die saure, wässerige, von einem dunkelgrünen Fett getrennte Lösung vorsichtig mit kohlens. Natron nahezu neutralisirt. Bei mehrtägigem Stehen scheidet sich nun das Aconellin theils als lockeres Pulver, theils in Krystallen ab und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten. Es krystallisirt sehr leicht und erfordert 9,6 Th. siedenden und etwa 300 Th. kalten Weingeist von 0,84 spec. Gew. zur Lösung; in Wasser ist es kaum löslich, wohl aber in Aether, Essigäther und namentlich in Chloroform. Von den Salzen, welche auch bei Ueberschufs an Base stets sauer reagiren, ist nur das salzs. Aconellin krystallisirbar. T. und H. Smith vermuthen, das Aconellin sei identisch mit Narcotin. Es scheint nicht giftig zu sein, schmeckt wie das Narcotin nur im gelösten Zustande bitter, zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wird durch Jodtinctur und als oxals. Salz auch durch Gerbsäure gefällt; es färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Salpeter blutroth und der Platingehalt des Platindoppelsalzes ist derselbe wie der des Narcotinplatinchlorids. — J. H. Jellett (1) kommt durch eine Vergleichung der optischen Eigenschaften des in Chloroform gelösten Aconellins mit Narcotin ebenfalls zu dem Schlufs, dafs beide Basen identisch sind. Beide zeigen im unverbundenen Zustande dieselbe Drehung nach links und in Salzsäure gelöst nach rechts. Hübschmann (2) überzeugte sich, dafs das von Ihm als Bestandtheil der Aconitum-Arten aufgefundene, nicht krystallisirbare Napellin (3) verschieden ist von dem sog. Aconellin.

(1) Chem. News IX, 216. — (2) Aus der schweiz. pharm. Wochenschrift 1864, Nr. 15 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 101. — (3) Jahresber. f. 1857, 416.

Veratrin.

S. R. Percy (1) beschreibt das Verhalten des von Ihm aus *Veratrum viride* dargestellten Veratrins und kommt zu dem Resultat, dafs es mit der aus den Sabadillsamen gewonnenen Base identisch sei.

Delphinin.

J. Erdmann (2) hat das Delphinin, dessen Formel bis jetzt zweifelhaft war, der Analyse unterworfen. Er erhielt die Base durch heifse Digestion der (vorher mit wenig heifsem Wasser behandelten und lauwarm abgeprefsten) Stephanskörner mit starkem Weingeist, Abdestilliren des Weingeists, Behandeln des harzartigen Rückstands mit salzsäurehaltigem Wasser und Fällen mit überschüssigem Ammoniak. Der ausgewaschene gallertartige Niederschlag hinterliefs beim Behandeln mit Aether unreines Staphisagrin, während das Delphinin sich löste. Es wurde durch nochmaliges Lösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak, Waschen mit Wasser, Trocknen und Auflösen in Aether gereinigt. Sechs Pfund Stephanskörner gaben etwa 3 Grm. der Base. Dieselbe ist amorph, völlig weifs, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, von stark alkalischer Reaction und anhaltend scharfem Geschmack. Die Analyse entspricht der Formel $\mathrm{G_{24}H_{35}N\Theta_2}$. Das fast weifse, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Platinsalz ist $\mathrm{G_{24}H_{35}N\Theta_2}$, HCl, $PtCl_2$. Krystallisirbare Salze lassen sich mit dem Delphinin nicht darstellen.

Colchicin.

M. Hübler (3) hat das Colchicin näher untersucht. Zur Darstellung desselben werden die nicht zerkleinerten Samen der Herbstzeitlose mit 90 procentigem Alkohol heifs erschöpft und der zum Syrup verdampfte, mit dem zwanzigfachen Gewicht Wasser vermischte und von abgeschiedenem fettem Oel getrennte Auszug zuerst mit Bleiessig

(1) Chem. News X, 87. — (2) Arch. Pharm. [2] CXVII, 43; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 551; Chem. Centr. 1864, 1010. — (3) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 247; Arch. Pharm. [2] CXXI, 193; Chem. Centr. 1865, 536.

Colchicin.

ausgefällt und dann das (durch phosphors. Natron vom Bleiüberschufs befreite) Filtrat nach und nach mit reiner (aus mit Alkohol ausgezogenem gerbs. Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedener) Gerbsäure vermischt. Das in der mittleren Portion am reinsten niederfallende gerbs. Colchicin wird nach dem Abpressen und Waschen mit wenig Wasser mit einem Ueberschufs geschlämmter Bleiglätte eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, und mit dem verdampften Auszug die fractionirte Fällung mit Gerbsäure und die Behandlung des Niederschlags mit Bleioxyd mehrmals wiederholt, bis das erhaltene Product von rein schwefelgelber Farbe ist und sich ohne Trübung in Wasser und Alkohol löst. Das so gewonnene Colchicin bildet eine amorphe, beim Zerreiben harzartig sich ballende Masse von schwach aromatischem Geruch und intensiv bitterem Geschmack. Es schmilzt bei 140°, löst sich nicht in Aether, aber leicht in Wasser und Alkohol, ist ohne Einwirkung auf Lackmuspapier und giebt in der wässerigen Lösung mit Goldchlorid einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weifsen und mit Gerbsäure einen käsigen Niederschlag; Platinchlorid, Eisenchlorid, Bleiessig oder Kupfervitriol bewirken keine Fällung; Mineralsäuren oder Alkalien färben die Lösung intensiv gelb. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich in Berührung mit Colchicin anfangs dunkelgrün, dann gelb und auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure dunkelblau, violett, braun und zuletzt wieder gelb. Die damit angestellten Analysen entsprechen der Formel $C_{34}H_{19}NO_{10}$; für die Gerbsäureverbindung berechnet Hübler die Formel $3\ C_{34}H_{19}NO_{10} + 2\ C_{54}H_{21}O_{33}$. — Erwärmt man die Lösung des Colchicins mit etwas verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich zuerst ein harzartiger Körper und dann beim Verdampfen das von Oberlin (1) beschriebene *Colchicëin*

(1) Jahresber. f. 1856, 548.

Colchicin. in reichlicher Menge ab. Dasselbe wird durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, zuletzt aus Alkohol farblos erhalten und bildet dann warzig vereinigte kleine Nadeln, die weit weniger intensiv bitter schmecken als das Colchicin, und die sich auch in Chloroform, etwas schwieriger in Aether lösen. Durch Thierkohle wird das Colchicëin der wässerigen Lösung vollständig entzogen, indem es dabei in einen braunen, auch bei Luftzutritt in der Lösung leicht entstehenden, nicht krystallisirbaren Körper übergeht. Es hat nach Hübler's Analyse genau dieselbe Zusammensetzung wie das Colchicin, verhält sich aber wie eine Säure. Es reagirt sauer, löst sich leicht in Alkalien (in kohlens. unter Austreibung der Kohlensäure) zu amorphen Verbindungen, deren Lösung durch die Salze der alkalischen Erden wie der schweren Metalle gefällt wird; die Verbindung mit Kupferoxyd ist krystallisirbar; die amorphe Barytverbindung ergab einen annähernd der Formel $C_{34}H_{18}BaNO_{10}$ entsprechenden Barytgehalt. Auch durch Einwirkung von Alkalien oder Aetzbaryt auf Colchicin scheint Colchicëin zu entstehen und Hübler spricht sich demnach bestimmt für die Ansicht aus, dafs die Samen der Herbstzeitlose Colchicin und nicht, wie Oberlin vermuthet, Colchicëin enthalten. Bei Hunden bewirkte das reine Colchicin in einer Gabe von 0,05 Grm. den Tod, während ein Kaninchen durch 0,1 Grm. nicht afficirt wurde.

Berberin. Nach F. F. Mayer (1) findet sich das Berberin auch in *Leontice thalictroides*; der früher als Podophyllin bezeichnete Körper ist ein Gemenge von Harz und Berberin.

W. Procter jr. (2) beschreibt ein von W. A. Merril (3) angegebenes Verfahren zur Darstellung des Berberins als das zweckmäfsigste. Die Wurzel von *Berberis vulgaris* oder besser die von *Hydrastis canadensis* wird mit

(1) Aus dem Americ. Journ. of pharm. XXXV, 97 in Chem. Centr. 1864, 558; J. pharm. [3] XLVI, 496. — (2) Chem. News IX, 112. — (3) Americ. Journ. of Pharm. 1862, 503.

Berberin.

siedendem Wasser ausgezogen und das verdampfte Extract mit starkem Alkohol behandelt. Die alkoholische Flüssigkeit wird mit 1/4 Vol. Wasser vermischt, 5/6 des Alkohols abdestillirt und der heiſse wässerige Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Beim Erkalten schieſst aus heiſsem Wasser umzukrystallisirendes schwefels. Berberin an. Dieses letztere wird zur Gewinnung der freien Base in heiſser wässeriger Lösung mit frischgefälltem Bleioxyd digerirt, bis die überstehende Flüssigkeit schwefelsäurefrei ist, wo nach dem Verdunsten das Berberin herauskrystallisirt. Es krystallisirt in mikroscopischen, sternförmig gruppirten Nadeln, löst sich leicht in Essigsäure, heiſsem Alkohol und Wasser, aber in nicht weniger als in 100 Th. kaltem Alkohol und nur unbedeutend in Chloroform oder Aether. Die Lösung in kalter Schwefelsäure ist dunkelgelb, die in Salpetersäure dunkel braunroth. Die gesättigte wässerige Lösung wird durch Salpeter-, Salz- oder Schwefelsäure, aber nicht durch Phosphor-, Essig-, Citronen- oder Weinsäure krystallinisch gefällt. Wässeriges Jod giebt einen braunen, Gerbsäure und Jodquecksilberkalium einen gelben Niederschlag.

Lycin.

A. Husemann und W. Marmé (1) haben Näheres über das im Jahresber. f. 1863, 456 erwähnte Lycin mitgetheilt. Die Ausfällung der Base aus dem mit Bleiessig gereinigten Auszug der Blätter geschieht am zweckmäſsigsten mit phosphormolybdäns. Natron, und zur Zersetzung des Niederschlags läſst sich, statt des kohlens. Baryts, auch geschlämmte Kreide anwenden. Der beim Verdunsten des weingeistigen Auszugs bleibende Rückstand wird, zur Entfernung noch vorhandener harzartiger Substanzen, in verdünnter wässeriger Lösung nochmals mit Bleiessig ausgefällt, das mittelst Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat unter wiederholtem Zusatz von Salzsäure

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. III (1864) 245; Chem. Centr. 1865, 845.

Lycin. und Wasser eingetrocknet und das auskrystallisirende salzs. Lycin gereinigt. Das (aus dem schwefels. Salz mittelst kohlens. Baryt oder aus dem salzs. Salz mittelst kohlens. Silberoxyd abgeschiedene) reine Lycin ist eine weifse, strahlig krystallinische, leicht zerfliefsliche Masse von neutraler Reaction und scharfem Geschmack. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in kleinen Tafeln und Prismen; es schmilzt über 150°, wird durch Kochen mit Säuren nicht zersetzt und bewirkt bei Fröschen subcutan erst bei Anwendung von 2 Gran vorübergehende Lähmung. Nach seiner der Formel $C_5H_{11}NO_2$ entsprechenden Zusammensetzung ist das Lycin dem Sarkosin homolog, dem es auch in seinem Verhalten am nächsten steht. *Salzs. Lycin*, $C_5H_{11}NO_2$, HCl, krystallisirt in langen Prismen oder grofsen dicken Tafeln, Combinationen von $\infty P . P . \infty \check{P} \infty . \check{P} \infty . 0P$. *Schwefels. Lycin*, $2 C_5H_{11}NO_2, SH_2O_4$, ist zerfliefslich und bildet eingetrocknet eine weifse Krystallmasse, die aus absolutem Alkohol in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirt. *Salzs. Lycin-Goldchlorid*, $C_5H_{11}NO_2$, HCl, $AuCl_3$, ist luftbeständig, in Wasser und Weingeist, wenig in Aether löslich und krystallisirt in goldgelben Blättchen oder rhombischen Prismen. *Salzs. Lycin-Platinchlorid*, $C_5H_{11}NO_2$, HCl, $PtCl_2$, verhält sich ähnlich und bildet dunkelorangegelbe Prismen. *Salzs. Lycin-Quecksilberchlorid*, $C_5H_{11}NO_2$, HCl, HgCl, krystallisirt aus der mit Aether geschichteten weingeistigen Lösung in perlglänzenden quadratischen Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser und Weingeist lösen. — Husemann und Marmé geben noch an, dafs *Helleborus niger* und *H. viridis* ein Glucosid und die Schoten und Samen von *Cytisus Laburnum* eine giftige Base enthalten.

Physostigmin. J. Jobst und O. Hesse (1) haben in der Calabar-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 115; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 183; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 540; J. pr. Chem. XCIV, 60; Arch. Pharm. [2] CXVII, 235; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 501; J. pharm. [3] XLV, 277; Bull. soc. chim. [2] I, 387; Chem. News IX, 109.

Physostigmin.

Bohne eine neue organische Base, das *Physostigmin*, aufgefunden. Die Calabar-Bohne (Gottesurtheils-Bohne, Ordeal bean) ist der Same einer an sumpfigen Orten bei Attarpah und Oldcalabar (Ober-Guinea) wachsenden, giftigen Leguminose, der *Physostigma venenosum* Balf. Der Genufs von 0,8 Grm. der nicht bitter schmeckenden Bohne bewirkt nach Christison ohne irgend welches schmerzhaftes Symptom zuerst Schwindel, dann starke Lähmung der willkürlichen Muskeln; ein Hirsekorn grofses Stück tödtet nach Harley eine Katze oder ein Kaninchen, und nach Robertson ist die Bohne, sofern sie eine vorübergehende Contraction des *Sphincter Iridis* und des *Musculus ciliaris* veranlafst, ein vortreffliches Mittel zur Beseitigung einer Erweiterung der Pupille. Nach Jobst und Hesse findet sich der giftige Bestandtheil nur in den Cotyledonen. Durch wiederholtes Ausziehen der geschälten Bohnen mit kochendem 80procentigem Alkohol und Verdampfen des Auszugs erhält man einen gelblichen Rückstand, der sich unter Abscheidung von etwas Oel mit saurer Reaction in Wasser löst. Bleizucker schlägt aus dieser Lösung eine (durch Kalkwasser, Chlorcalcium oder salpeters. Silber nicht fällbare) Säure nieder und das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat liefert beim Verdampfen einen rothen Rückstand, der an absoluten Alkohol das essigs. Salz der Base abgiebt, während Gummi ungelöst bleibt. Die Base selbst erhält man am einfachsten aus dem Extract durch Sättigen seiner Lösung in wenig kaltem Wasser mit gebrannter Magnesia, Verdampfen und Behandeln des noch feuchten Rückstandes mit Aether, bis der letztere nichts mehr von der Base aufnimmt. Die ätherische Lösung wird mit einigen Tropfen ganz verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, die gebildete untere dunkelrothe Schichte nochmals mit Magnesia gefällt und die Base nun in wenig Aether aufgenommen. Sie bleibt beim Verdunsten als bräunlichgelbe, amorphe, nur wenig in Wasser, aber ziemlich leicht in Aether, Al-

Physostigmin. kohol, Benzol, Ammoniak und Natron lösliche Masse. Aus der ätherischen Lösung wird sie durch Thierkohle vollkommen gefällt. Die wässerige Lösung schmeckt schwach brennend, reagirt deutlich alkalisch und giebt mit Zweifach-Jodkalium einen kermesfarbenen Niederschlag; aus Eisenchlorid fällt sie Eisenoxydhydrat. Die Lösungen der Base in Säuren sind dunkelroth, seltener dunkelblau; sie werden durch Schwefelwasserstoff mehr oder weniger entfärbt und hinterlassen die Salze als rothe, amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Massen. Gerbsäure, Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid bewirken amorphe Niederschläge. Das Goldsalz ist unter Abscheidung von Metall leicht zersetzbar. Die Base ist der wirksame Bestandtheil der Bohnen. Die Lösung bewirkt bei einem Kaninchen in geringer Gabe nach 5 Minuten Bewegungslosigkeit und nach 25 Minuten den Tod, ohne Contraction der Pupille. Ins Auge gestrichen veranlafst sie jedoch (selbst eine Stunde nach dem Tode des Thiers) nach etwa 10 Minuten beträchtliche Zusammenziehung der Pupille. Für medicinische Zwecke ist das alkoholische Extract der Bohne die geeignetste Form.

Wrightin. J. Stenhouse (1) hat in den Samen der *Wrightia antidysenterica* R. Br. (*Nerium antidysentericum* L.), einer in Indien und Ceylon einheimischen Apocynee, eine neue Pflanzenbase, das *Wrightin*, aufgefunden. Die Rinde (im vorigen Jahrhundert unter der Benennung *Conessi-Rinde* in Europa eingeführt) so wie die Samen der Pflanze gelten in Indien als wirksame Mittel gegen Dysenterie, Diarrhöe und Fieber. Zur Gewinnung der Base werden die gepulverten Samen durch Verdrängung mittelst Schwefelkohlenstoff von einem nicht unbeträchtlichen Gehalt an fettem Oel befreit und im wieder getrockneten Zustande

(1) Pharm. J. Trans. [2] V, 493; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 301.

mit heifsem Weingeist erschöpft. Das alkoholische Extract wird nun nach dem Abdestilliren des Weingeists mit wenig verdünnter Salzsäure digerirt und das etwas verdampfte Filtrat mit Ammoniak oder kohlens. Natron versetzt, wo ein reichlicher flockiger Niederschlag der unreinen Base entsteht, während die überstehende Flüssigkeit dunkelgrün wird. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser bildet das Wrightin ein amorphes, in Aether und Schwefelkohlenstoff unlösliches, in heifsem Wasser und Weingeist, namentlich aber in verdünnten Säuren lösliches Pulver, welches wie die ebenfalls unkrystallisirbaren Salze anhaltend bitter schmeckt. Die essigs. Lösung wird durch Gerbsäure gefällt; die in Salzsäure giebt mit Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid flockige Niederschläge.

Ricinin.

R. V. Tuson (1) beschreibt eine von Ihm in den Samen von *Ricinus communis* entdeckte, vorläufig als *Ricinin* bezeichnete, neue Pflanzenbase. Man erhält dieselbe durch wiederholtes Auskochen der zerquetschten Samen mit Wasser, Verdampfen des vom fetten Oel getrennten Auszugs zur Extractconsistenz und Behandeln des Extracts mit siedendem Alkohol. Das erkaltete Filtrat wird von abgeschiedener harzartiger Materie getrennt und nach dem theilweisen Abdestilliren des Alkohols der Ruhe überlassen, wo sich das Ricinin krystallinisch absetzt. Es bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle rectanguläre Prismen oder Tafeln von schwach bitterem, dem der bitteren Mandeln etwas ähnlichem Geschmack. Es schmilzt zu einer farblosen, beim Erkalten nadelförmig krystallisirenden Flüssigkeit und sublimirt, wie es scheint, unverändert. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nur wenig in Aether oder Benzol

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 195; Chem. News IX, 209; Pharm. J. Trans. [2] VI, 85; J. pharm. [3] XLVI, 72; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 309; Chem. Centr. 1864, 965; J. pr. Chem. XCIV, 444; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 268; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 314.

Ricinin. und färbt sich, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, auf Zusatz von etwas zweifach-chroms. Kali grünlich. Jodsäure ist, selbst in der Wärme, ohne Einwirkung auf die Base. Die Lösung in Salpetersäure liefert beim Verdampfen nadelförmige, mit Wasser undurchsichtig werdende Krystalle; das salzs. Salz ist leicht zersetzbar. Das Platindoppelsalz krystallisirt erst beim Verdampfen in orangerothen Octaëdern. Quecksilberchlorid erzeugt in der kalt gesättigten Lösung nach einiger Zeit eine Masse seideglänzender, büschelförmig vereinigter Krystalle, welche aus Alkohol oder Wasser umkrystallisirt werden können. — Schüttelt man käufliches Ricinusöl mit Wasser und verdampft dann die wässerige Lösung, so bleibt ein harzartiger Rückstand, der an heifses Benzol einen krystallisirbaren, wie Ricinin sich verhaltenden Körper abgiebt. Die purgirende Wirkung der Ricinussamen scheint nach Tuson's Versuchen weder von dem Ricinin, noch von dem aus der alkoholischen Lösung des wässerigen Extracts sich abscheidenden Körper abzuhängen. Das in der Cascarillrinde (von *Croton eleuteria*) enthaltene *Cascarillin* (1) hat dem Ricinin verwandte Eigenschaften und eben so läfst sich nach Tuson aus den Crotonsamen und -Oel eine Base darstellen, die demselben nahe zu stehen scheint.

Flüchtige Base der Arnica montana. O. Hesse (2) berichtigt eine Angabe von Peretti (3), wonach in der *Arnica montana* eine eigenthümliche flüchtige Base enthalten sei, dahin, dafs bei der Destillation der Pflanze mit Kali oder Kalk ein Destillat gewonnen werde, welches neben Ammoniak Spuren von Trimethylamin enthalte.

---

(1) Gerhardt's Traité de chimie org. IV, 279. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 254; Bull. soc. chim. [2] I, 284; J. pharm. [3] XLV, 360. — (3) Bulletino della corrispondenza scientifica di Roma, 1861, Nr. 30.

Alkohole und dahin Gehöriges. Ursprung der höheren Alkohole bei der Gährung.

A. Fröhde (1) erörtet die Frage über den Ursprung der höheren Glieder der Alkoholreihe bei der Gährung. Er hält es — mit Bezugnahme auf Pasteur's (2) Erklärung der s. g. salpetrigen Gährung und auf Jeanjean's (3) Beobachtungen über das Vorkommen eines Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{16}$ und einer campherartigen Substanz $C_{20}H_{18}O_2$ im Fuselöl des Krappweingeistes — für wahrscheinlich, dafs bei jeder geistigen Gährung eine Entwickelung von Wasserstoff statt finde und dafs die Entstehung des Amyl- und Caproylalkohols aus Zucker durch nachstehende Gleichungen ausgedrückt würden :

$$C_{12}H_{12}O_{12} + 6\,H = C_{10}H_{12}O_2 + C_2O_4 + 6\,HO$$
$$C_{12}H_{12}O_{12} + 12\,H = C_{12}H_{14}O_2 + 10\,HO.$$

Bezüglich der Alkohole $C_{16}H_{18}O_2$ und $C_{20}H_{22}O_2$, deren Bildung aus Zucker nicht in gleicher Weise erklärlich ist, spricht Fröhde die Vermuthung aus, dafs sie aus — als Spaltungsproducte von Eiweifskörpern auftretenden — Aldehyden oder fetten Säuren durch Wasserstoffaufnahme entstehen könnten und dafs dann in den Fuselölen auch Benzylalkohol sich finden müsse.

Secundäre und tertiäre Alkohole.

H. Kolbe (4) bezeichnet als secundäre Alkohole diejenigen Derivate des Methylalkohols, worin (ähnlich den secundären Aminen) zwei der typischen Wasserstoffatome des Methyls durch Alkoholradicale substituirt sind; in den primären (normalen) Alkoholen ist dagegen nur eins dieser Wasserstoffatome durch ein Radical ersetzt :

Typischer Alkohol	Primärer Alkohol	Secundärer Alkohol
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O, HO$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O\,.\,HO$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O\,.\,HO.$

Die von Kolbe angewendete Nomenclatur für diese Verbindungen ist aus den nachstehenden Beispielen ersichtlich:

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 409. — (2) Jahresber. f. 1859, 553. — (3) Jahresber. f. 1856, 625. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 102.

Carbinol (Methylalkohol)	Methylcarbinol (Aethylalkohol)	Dimethylcarbinol (Methyläthylalkohol)	Trimethylcarbinol Dimethyläthylalkohol)
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O\ .\ HO$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O\ .\ HO$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O\ .\ HO$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O\ .\ HO.$

Die primären Alkohole unterscheiden sich von den secundären Alkoholen wesentlich darin, daſs die ersteren als Oxydationsproducte Aldehyde und die dazu gehörenden Säuren, die letzteren dagegen Acetone und kohlenstoffärmere Säuren erzeugen. — Auch A. Butlerow (1) hat nach typischen Formeln eine Zusammenstellung der möglicherweise darstellbaren secundären und tertiären Alkohole gegeben. (Vgl. auch bei Pseudobutylalkohol und Amylenhydrat.)

Einwirkung von Alkoholen auf zusammengesetzte Aether.

C. Friedel und J. R. Crafts (2) haben, im Anschluſs an Ihre früheren Mittheilungen (3) über die Bildung von Aethylamyläther neben Jodwasserstoff bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Amylalkohol, auch das Verhalten von Alkoholen gegen die Aether organischer Säuren näher untersucht. Sie fanden, daſs sich hierbei weder Wasser bildet, noch Säure frei wird und daſs demnach bei den Aethern organischer Säuren ein Alkoholradical direct durch ein anderes ersetzt wird. Eine Mischung von neutralem essigs. Amyl (dessen Siedep. = 138° gefunden wurde) und über Natrium rectificirtem Aethylalkohol war nach 40stündigem Erhitzen auf 240° neutral geblieben und enthielt erhebliche Mengen von essigs. Aethyl. In gleicher Weise bildete sich bei 60stündigem Erhitzen von benzoës. Aethyl mit Amylalkohol auf 217 bis 240° benzoës. Amyl. In einer Mischung von 1 Aeq. benzoës. Aethyl und 1 Aeq. essigs. Amyl fanden sich nach mehrstündigem Erhitzen auf 300° (bei 200 bis 240° findet nur geringe

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 385, 702; Chem. Centr. 1865, 168; Bull. soc. chim. [2] II, 106. — (2) Bull. soc. chim. [2] II, 100; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 560; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 207. — (3) Jahresber. f. 1863, 466.

Einwirkung statt) neben intermediären Producten essigs. Aethyl und benzoës. Amyl. — Eine Mischung von Aethyloxyd und Amyloxyd zu gleichen Theilen enthielt nach 75 stündigem Erhitzen auf 200 bis 250° noch die ursprünglichen Aether.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf zusammengesetzte Aether.

H. Gal (1) hat gezeigt, dafs die zusammengesetzten Methyl- oder Aethyläther der Ameisensäure-, Benzoësäure- und Oxalsäurereihe nach dem Sättigen mit trockenem Bromwasserstoff durch Erhitzen auf 100° vollständig in freie Säure und in die Bromverbindung des Alkoholradicals zerlegt werden. Kohlens. Aethyl zerfällt unter diesen Umständen in Bromäthyl, Kohlensäure und Wasser; salpeters. Aethyl liefert neben Bromäthyl eine reichliche Menge rother Dämpfe.

Einwirkung von Natrium auf zusammengesetzte Aether.

J. A. Wanklyn (2) kam bei Versuchen über die Einwirkung von Natrium oder Kalium auf zusammengesetzte Aether der fetten Säuren zu einem Resultat, welches darin mit den früheren Angaben von Löwig und Weidmann (3), so wie von Geuther (4), (welcher letzteren Wanklyn indessen nicht erwähnt) übereinstimmten, dafs hierbei weder Wasserstoff noch das Alkoholradical ausgeschieden wird. Beim Erhitzen von reinem essigs. Aethyl mit Natrium auf 130° bis zum Erstarren der Masse ergab sich nach dem Oeffnen der Röhre nur ein unbedeutender Gewichtsverlust. In valerians. Aethyl wird das Natrium ohne Gasentwickelung goldgelb, unter gleichzeitiger Bildung eines festen Products, das die Vollendung der Reaction verhindert. Beim Erhitzen von 2 Grm. Natrium mit 6 Grm. valerians. Aethyl und 7,5 Grm. reinem Aether im

(1) Compt. rend. LIX, 1049; J. pharm. [4] I, 138; Bull. soc. chim. [2] III, 31; Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 114; Chem. Centr. 1865, 309. — (2) Chem. Soc. J. [2] II, 371; Zeitschr. Chem. 1865, 20; J. pr. Chem. XCIV, 259; Chem. Centr. 1865, 353; kurze Anzeige : Chem. News X, 195. — (3) Berzelius' Jahresber. XXI, 425. — (4) Jahresber. f. 1863, 323.

Einwirkung von Natrium auf zusammengesetzte Aether.

Wasserbad, bis der Röhreninhalt nahezu fest geworden war, blieb ein Theil des Natriums (0,7 Grm.) ungelöst, ein anderer Theil (1,08 Grm.) fand sich nach Behandlung der dickflüssigen Masse mit Wasser als Aetznatron gelöst, während sich ein ölartiger Körper (2,2 Grm.) abschied, den Wanklyn für *Valeryl*, $2\,\Theta_5H_9\Theta$, hält. Die Analyse gab indessen 1 pC. Kohlenstoff und 0,5 bis 1 pC. Wasserstoff mehr als die Formel verlangt. Die Einwirkung des Natriums auf valerians. Aethyl entspräche dann der Gleichung :

$$2\left(\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\Big) + Na_2 = 2\left(\begin{matrix}Na\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\Big) + \left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\ \Theta_5H_9\Theta\end{matrix}\right\}$$

Bei Anwendung von Kalium verläuft die Reaction in gleicher Weise, nur treten bei nicht vorsichtigem Verfahren leicht Explosionen ein.

Anknüpfend an das vorstehend beschriebene Verhalten des valerians. Aethyls gruppirt Wanklyn (1) die zusammengesetzten Aether in folgender Weise : 1. *Zusammengesetzte Aether, in welchen vorzugsweise das Säureradical austauschbar ist.* Es gehören dahin die Aether der fetten und aromatischen Säuren, der Oxalsäure, Borsäure, Kieselsäure, Kohlensäure u. s. w. Alkalimetalle ersetzen darin das Säureradical, völlig bei den einbasischen, völlig oder theilweise bei den mehrbasischen Formen; Zink- oder Natriumäthyl ersetzen das Säureradical ebenfalls durch Metall unter Bildung eines Ketons oder (bei den mehrbasischen Aethern) einer reducirten Säure; mit alkoholischer Kalilösung entsteht stets ein Alkohol, nie ein Aether; Kaliumalkoholat wirkt nicht ein; Ammoniak erzeugt ein Amid. 2. *Zusammengesetzte Aether, in welchen das Alkoholradical leichter austauschbar ist.* Es gehören dazu : die Haloïdverbindungen der Alkoholradicale, die Aether der salpetrigen Säure und Salpetersäure. Sie liefern mit Metallen

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 401; J. pr. Chem. XCIV, 263; Chem. Centr. 1865, 366; Chem. News X, 271.

Alkoholradicale oder deren Metallverbindungen; mit Metallradicalen die Radicale selbst; mit alkoholischer Kalilösung Aether oder Alkohol; mit Kaliumalkoholat einfache oder gemischte Aether; mit Ammoniak Amine. 3. *Zusammengesetzte Aether, in welchen Säure- und Alkoholradicale gleichmäfsig austauschbar sind.* Es gehören dahin bei weiterer Ausdehnung auch die gewöhnlichen Aether und Säureanhydride.

Verseifung zusammengesetzter Aether.

Um einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Frage zu gewinnen, ob bei der Verseifung eines zusammengesetzten Aethers das Alkoholradical gegen das Metall, oder das Säureradical gegen Wasserstoff ausgetauscht werde, erhitzte Wanklyn (1) Essigäther mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium auf 100°, dann auf 150 bis 200°, ohne eine Bildung von Mercaptan beobachten zu können; der Essigäther blieb grofsentheils unzersetzt. Dieser Versuch spricht demnach nicht für die Annahme, dafs das Alkoholradical gegen das Metall umgetauscht werde.

Thalliumalkoholate.

Lamy (2) hat den schon im Jahresber. f. 1862, 182 erwähnten Thalliumäthylalkohol, sowie auch die entsprechende Methyl- und Amylverbindung näher untersucht. Zur Darstellung des *Thalliumäthylalkohols*, $C_4H_5TlO_2$, hängt man in einer luftleer gemachten Glocke dünne Thalliumbleche über einer flachen, absoluten Alkohol enthaltenden Schale auf und läfst dann reines (von Kohlensäure und Wasser befreites) Sauerstoffgas zutreten. Bei 20 bis 25° verwandelt sich das Thallium, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, innerhalb 24 Stunden in die neue, in der Schale sich ansammelnde Ver-

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 418; J. pr. Chem. XCIV, 267; Chem. Centr. 1865, 366; Chem. News X, 283. — (2) Ann. ch. phys. [4] III, 373; im Ausz. Compt. rend. LIX, 780; Instit. 1864, 370; J. pharm. [4] I, 211; Chem. News X, 268; Chem. Centr. 1865, 303; Sill. Am. J. [2] XXXIX, 220.

Thallium-alkoholate.

bindung. Nach dem Verjagen des überschüssigen Alkohols bei 100° bleibt ein schweres Oel, dessen spec. Gew. innerhalb der Zahlen 3,480 bis 3,553 schwankt. Beim Abkühlen auf etwa —3° erstarrt dasselbe unter beträchtlicher Volumverminderung; bei längerem Erhitzen oder auch bei wiederholtem Verweilen im leeren Raum wird es unter theilweiser Zersetzung und unter Erniedrigung des Erstarrungspunktes braun und hat dann das spec. Gew. 3,685. Sowie der Thalliumäthylalkohol nach dem Quecksilber die dichteste Flüssigkeit ist, so hat er auch, wie die nachstehenden (für eine Temperatur von 20° ermittelten) Zahlen zeigen, das stärkste Brechungs- und Zerstreuungsvermögen für das Licht.

		Brechungsvermögen			Zerstreuungsvermögen
		Strahl B.	Strahl D	Strahl H	$n_v - n_r$
Spec. Gew. . .	3,550	1,6615	1,6676	1,759	0,0975
„ „ . .	3,612	1,6725	1,7170	1,7678	0,0953
Schwefelkohlenstoff .		1,6140	1,6330	1,6935	0,0795.

Der Thalliumäthylalkohol löst sich in etwa 5 Th. absolutem Alkohol; die Lösung trübt sich Anfangs beim Erhitzen und wird dann, wie auch beim Erkalten, wieder klar. War der Alkohol nicht wasserfrei, so setzt sich weifses Thalliumoxydulhydrat ab. Mit reinem luftfreiem Aether entsteht eine klare Lösung; bei Anwendung von wasserhaltigem Aether wird die Flüssigkeit an der Luft bald gelblich oder braun, unter Abscheidung von strahlig krystallisirtem, nach und nach braun werdendem Oxydulhydrat. Diese Reaction ist so empfindlich, dafs sie zur Erkennung der Reinheit des Aethers dienen kann. In Chloroform löst sich der Thalliumäthylalkohol ebenfalls reichlich auf; die Lösung trübt sich nach kurzer Zeit unter Abscheidung von krystallisirtem Thalliumchlorür und einer das letztere dunkelroth färbenden, sehr lichtempfindlichen Substanz; in der stark alkalisch gewordenen Flüssigkeit findet sich ein ameisens. Salz. Der mittlere Ausdehnungscoëfficient des Thalliumäthylalkohols zwischen

Thallium-alkoholate.

0 und 100° ist = 0,072. Beim Erhitzen tritt bei 130° eine schwache, bei 170 bis 180° eine regelmäfsige Entwickelung von Wasserstoff ein; gleichzeitig destillirt Alkohol über und es setzen sich glänzende Blättchen von Thallium ab. Der stark alkalisch gewordene Rückstand enthält dann kohlens. und essigs. Thallium. Oberhalb 200° entwickelt sich nur Kohlensäure und Kohlenoxyd, neben etwas Aceton und Essigsäure. An feuchter Luft, rascher in Berührung mit Wasser, wird der Thalliumäthylalkohol unter Bildung von Alkohol und von voluminösem gelblichweifsem, in Wasser leicht löslichem Oxydulhydrat zersetzt. Beim Aufbewahren (das am besten unter einer Schichte absoluten Alkohols geschieht) bedecken sich die Gefäfswände nach und nach mit schwarzem Thalliumoxydul. Kalium und Natrium scheiden aus dem Thalliumäthylalkohol langsam metallisches Thallium ab, während Eisen, Zink, Blei und selbst der electrische Strom ohne Wirkung sind. Schwefelsäure oder Salzsäure erzeugen neben Alkohol ein Thalliumsalz; trockene Kohlensäure verbindet sich direct mit dem Thalliumäthylalkohol zu einem festen, weifsen, bei stärkerem Erhitzen in Metall und empyreumatische Producte zerfallenden Körper. Mischt man Thalliumäthylalkohol unmittelbar mit Schwefelkohlenstoff, so entsteht unter sehr heftiger Einwirkung eine schwarze Schwefelverbindung, bei vorsichtigem Eintröpfeln aber eine sehr voluminöse, gallertartige, gelbliche Masse. An einer brennenden Kerze entzündet, verbrennt der Thalliumäthylalkohol mit grüner, wenig leuchtender Flamme unter Rücklassung von schwarzem Oxyd und Metall. — *Thalliumamylalkohol*, $C_{10}H_{11}TlO_2$, bildet sich in ähnlicher Weise wie die Aethylverbindung, jedoch weit langsamer. Leichter erhält man denselben durch Erhitzen von gleichen Aequivalenten Thalliumäthylalkohol und Amylalkohol auf etwa 140 bis 150°, wo zuerst Aethylalkohol und dann der etwa überschüssige Amylalkohol abdestillirt. Die so gewonnene Verbindung ist ein schweres,

Thallium-alkoholate.

dem Amylalkohol ähnlich riechendes Oel, dessen spec. Gew. zwischen 2,465 und 2,518 variirt. Der mit der Dichte ebenfalls zunehmende, dem Strahl B entsprechende Brechungsindex ist bei 20° = 1,572. Der Thalliumamylalkohol erstarrt noch nicht bei — 20°; er löst sich leicht in Amylalkohol, aber nur wenig in Aethylalkohol; gegen Chloroform und Aether verhält er sich wie die Aethylverbindung. Er entwickelt beim Erhitzen zuerst Wasserstoff, dann Amylalkohol, unter Rücklassung von reducirtem Metall und von kohlens. und valerians. Salz. Er verändert sich langsamer an der Luft oder in Berührung mit Wasser und verbrennt mit weifser, leuchtenderer Flamme. *Thalliummethylalkohol*, $C_2H_3TlO_2$, bildet sich auf dem für die Aethylverbindung angegebenen Wege nur in sehr geringer Menge, sehr leicht aber, wenn man Thalliumäthyl- oder Thalliumamylalkohol mit einem Ueberschufs von Methylalkohol zusammenbringt. Unter merklicher Wärmeentwickelung scheidet sich sogleich der Thalliummethylalkohol als weifser Körper aus, der durch Schmelzen und Erkalten unter der Flüssigkeit in dicken schiefen Prismen erhalten werden kann. Rasch zwischen Filtrirpapier geprefst und im leeren Raum neben einigen Stückchen Natrium getrocknet ist derselbe eine weifse feste, an der Luft veränderliche Masse, etwa fünfmal so schwer als Wasser, schwer löslich in Methylalkohol und in Aether, etwas leichter löslich in Chloroform. Beim Erhitzen entwickelt er neben Wasserstoff und Methylalkohol auch viel Kohlenoxyd; entzündet verbrennt er mit stark grün gefärbter Flamme. — Ueber die Verbindungen des Thalliumtrichlorids und -tribromids mit Aether vgl. S. 251; über phenyls. Thallium S. 254.

Methylverbindungen. Methyl.

Methyl verhält sich nach C. Schorlemmer (1) gegen

(1) Compt. rend. LVIII, 703; Instit. 1864, 132; Bull. soc. chim. [2] I, 461; Ann. ch. phys. [4] III, 456; J. pharm. [4] I, 214; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 340; Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 76; J. pr. Chem.

Chlor wie Aethylamyl und andere Alkoholradicale (1). Das aus essigs. Kali durch Electrolyse erhaltene Methyl bildet, bei 5° und im Schatten mit dem gleichen Vol. Chlor gemengt, ein leichtflüchtiges ölartiges Liquidum (aus 8 Liter Methyl etwa 8 Grm.), welches aus Chloräthyl (Siedep. 11 bis 12°) und aus einfach-gechlortem Chloräthyl (Siedep. 62 bis 65°) besteht. — In einer weiteren Mittheilung zeigt Schorlemmer (2), dafs auch reiner (durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Quecksilberäthyl dargestellter) Aethylwasserstoff im feuchten wie im trockenen Zustande gegen Chlor sich wie das Methyl verhält, sofern dabei ebenfalls Chloräthyl entsteht. Es bleibt unerklärt, worauf es beruht, dafs Frankland und Kolbe (3) zu abweichenden Resultaten gelangten.

Zinkmethyl.

A. Butlerow (4) hat gefunden, dafs sich bei der Oxydation von Zinkmethyl in trockener Luft eine weifse krystallinische, campherartig riechende Masse bildet, deren Zusammensetzung darauf deutet, dafs sie neben Zinkmethylalkoholat, $\left.\begin{matrix}(\mathrm{CH_3})_2\\ \mathrm{Zn}\end{matrix}\right\}\Theta_2$, hauptsächlich die Verbindung $\left.\begin{matrix}(\mathrm{CH_3},\mathrm{Zn})'\\ (\mathrm{CH_3})\end{matrix}\right\}\Theta$ enthält. Mit Wasser zerfällt diese letztere entsprechend der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{CH_3},\mathrm{Zn})'\\ (\mathrm{CH_3})\end{matrix}\right\}\Theta + 2\,\mathrm{H_2\Theta} = \left.\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \mathrm{CH_4} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Zn}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

in Methylalkohol, Sumpfgas und Zinkoxydhydrat. Zinkmethyl zerfällt mit Methylalkohol bei einem Ueberschufs des ersteren nach Gleichung I, bei Ueberschufs des Methylalkohols nach Gleichung II :

XCIII, 258; Chem. Centr. 1864, 702; Chem. Soc. J. [2] II, 262; Chem. News X, 5; Lond. R. Soc. Proc. XIII, 225. — (1) Vgl. Jahresber. f. 1863, 468. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 234; J. pr. Chem. XCIV, 426; Chem. Centr. 1865, 110. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 687; f. 1851, 346. — (4) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 402; Bull. soc. chim. [2] II, 116; Chem. Centr. 1865, 135.

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}(CH_3, Zn)'\\CH_3\end{matrix}\right\}O + CH_4.$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn + 2\left(\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\Zn\end{matrix}\right\}O_2 + CH_4.$$

Die bei Einwirkung von Chloracetyl oder Phosgen auf Zinkmethyl entstehende, von dem trimethylirten Methylalkohol sich ableitende Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\(CH_3, Zn)'\end{matrix}\right\}O$, bildet sich auch bei Behandlung des tertiären Pseudobutylalkohols (vgl. S. 496) mit einem Ueberschufs an Zinkmethyl und scheidet sich aus letzterem als eine aus kleinen prismatischen Krystallen bestehende Masse aus :

$$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\(CH_3, Zn)'\end{matrix}\right\}O + CH_4.$$

Mit Wasser zerfällt diese Verbindung nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\(CH_3, Zn)'\end{matrix}\right\}O + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O + CH_4 + \left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Chlorpikrin.

Nach S. Priestley (1) erhält man Chlorpikrin (neben Chloroform) unmittelbar aus Methylalkohol, wenn man eine teigartige Mischung des letzteren mit Bleichkalk unter Abkühlen vorsichtig und in kleinen Portionen mit Salpetersäure versetzt und die Lösung der Destillation unterwirft. Das in der Vorlage sich sammelnde Gemenge von Chlorpikrin, Chloroform und Methylalkohol soll durch Destillation getrennt werden, wo das schwerer flüchtige Chlorpikrin zurückbleibe.

E. J. Mills (2) hat das Verhalten einiger Nitroverbindungen unter dem reducirenden Einflufs der Jodwasserstoffsäure untersucht. *Chlorpikrin*, $C(NO_2)Cl_3$, welches nach Geifse's (3) Versuchen durch Eisenfeile und Essigsäure stets in Methylamin übergeht, zerfällt bei 24stündigem Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° nach der Gleichung : $C(NO_2)Cl_3 + 6\,HJ = NH_3 + CO_2 + 3\,HCl + 6\,J$ in Ammoniak und Kohlensäure,

(1) Chem. News IX, 3. — (2) In der S. 422 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1859, 436.

ohne dafs eine Spur von Methylamin auftritt. Das von Marignac durch Behandlung von Naphtalinchlorür mit Salpetersäure erhaltene Oel, $C(NO_2)_2Cl_2$, zersetzt sich dagegen mit Jodwasserstoffsäure von dem spec. Gew. 1,58 zwischen 60 und 94° im Wesentlichen nach der Gleichung: $C(NO_2)_2Cl_2 + 7HJ = NH_3 + H_2O + 2HCl + 7J + NO + CO_2$. Das sich entwickelnde Gas enthält indessen stets etwas Stickstoffoxydul. Die weiteren, von Mills mit anderen Nitroverbindungen erhaltenen Resultate sind bei Caprylen, Glycerin, Mannit und Nitranilin angeführt.

Schwefligs. Kohlensuperchlorid.

Nach O. Löw (1) erhält man das schwefligs. Kohlensuperchlorid (Trichlormethylsulfonchlorid), C_2Cl_4, S_2O_4, am zweckmäfsigsten durch portionenweises Eintragen von 2 bis 3½ Th. Schwefelkohlenstoff und 20 Th. Salzsäure in eine auf 50 bis 55° erwärmte concentrirte Lösung von 6 bis 8 Th. chroms. Kali, welche sich in einer tubulirten Retorte mit aufwärts gerichtetem Halse befindet.

Aethyl- und Aethylenverbindungen. Zinkäthyl.

Das Zinkäthyl läfst sich, nach P. Alexeyeff und F. Beilstein (2), mit einer Ersparnifs von Zinknatrium (3) leicht in der Art darstellen, dafs man einem Gemenge von 70 bis 80 Grm. Zinkdrehspänen und 100 Grm. Zinkäthyl zur Einleitung der Reaction 7 bis 8 Grm. pulverisirtes Zinknatrium zufügt. Das Zink wird in diesem Fall vom Jodäthyl eben so leicht angegriffen, als die Legirung. Es ist nicht nöthig, die Zinkspäne vorher durch eine Säure anzuätzen; sie werden nur über Schwefelsäure getrocknet.

Zinkäthyl wird, nach Alexeyeff und Beilstein (4), von Bromoform lebhafter angegriffen, als von Chloroform, auch entsteht dabei nicht Amylen (5), sondern nach

(1) N. Jahrb. Pharm. XXII, 185. — (2) Bull. soc. chim. [2] II, 51; Compt. rend. LVIII, 171; Instit. 1864, 29; J. pr. Chem. XCIII, 85; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 104; Chem. Centr. 1864, 327; Chem. News IX, 61; Phil. Mag. [4] XXVII, 500. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1863, 477. — (4) In der unter (2) angef. Abhandl. — (5) Jahresber. f. 1862, 448.

Zinkäthyl. der Gleichung : $CHBr_3 + 2ZnC_2H_5 = C_3H_6 + C_2H_5Br + 2ZnBr$ Bromäthyl, Bromzink und *Propylen*. Das sich bei der Reaction entwickelnde Gas wird von Brom vollkommen unter Bildung von Brompropylen (Siedep. 142°) verschluckt. Wie bei allen Zersetzungen des Zinkäthyls entwickelt sich secundär etwas Aethylen, welches in Bromäthylen übergeht. Das so erhaltene Brompropylen liefert mit Natriumalkoholat behandelt ein Gas, welches von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung unter Ausscheidung von gelbem Allylenkupfer absorbirt wird. Jodoform wirkt ebenfalls sehr heftig auf Zinkäthyl ein; es scheint aber nur eine Verbindung beider zu entstehen. Violettes Chromchlorid wirkt nur in höherer Temperatur auf Zinkäthyl ein, indem die Flüssigkeit sich grün färbt. Bei 120° tritt ein Gas auf und der Rückstand enthält ein graues Pulver, welches sich, wie metallisches Chrom, nicht in Salpetersäure, aber unter Wasserstoffentwickelung in Salzsäure löst.

N. Lissenko (1) beobachtete beim Zusammenbringen von Zinkäthyl mit absolutem Alkohol eine Entwickelung von Aethylwasserstoff und die Bildung eines weifsen, unlöslichen, in Berührung mit Wasser ein Gas entwickelnden Körpers. In Folge der S. 467 erwähnten Angaben von Butlerow über das Verhalten des Zinkmethyls gegen Methylalkohol betrachtet Lissenko den weifsen Körper als nach der Formel $\left.\begin{matrix}[Zn(C_2H_5)]' \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ zusammengesetzt.

Aethylalkohol. Eine Mischung von 100 Th. absolutem Alkohol mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure oder 1 Th. Kalihydrat wird nach P. Jaillard (2) leicht durch den electrischen Strom von 10 grofsen Bunsen'schen Elementen zersetzt. Es entwickelt sich am negativen Pol Wasserstoff (gemengt mit der vom Alkohol absorbirten Luft), während der

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 578. — (2) Compt. rend. LVIII, 1203; Bull. soc. chim. [2] II, 201; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 360; J. pr. Chem. XCII, 447; Chem. Centr. 1865, 64.

Aethyl-alkohol.

positive Pol vollkommen inactiv erscheint. Aus der der Zersetzung unterworfenen Flüssigkeit läfst sich bei 30 bis 40° etwas Aldehyd abdestilliren, wonach also der Alkohol bei der Electrolyse nach der Gleichung $C_4H_6O_2 = C_4H_4O_2 + H_2$ zerfällt.

J. W. Gunning (1) ergänzt seine früheren Mittheilungen (2) über den Riechstoff des Krappspiritus. Beim mehrstündigen Erhitzen des (aus dem flüchtigeren Antheil des Spiritus mittelst Chlorcalcium abgeschiedenen) Körpers mit Wasser auf 100° löst er sich vollständig, unter Bildung von Essigsäure, Alkohol und gewöhnlichem Aldehyd. Die Erkennung der Anwesenheit des Aldehyds in der ursprünglichen Flüssigkeit ist nur durch den Geruch und das Verhalten gegen Kali möglich, da die Reduction von salpeters. Silber, sowie die Bildung von Aldehydammoniak durch den Essigäther verhindert wird. Schüttelt man den riechenden Krappspiritus anhaltend mit natriumhaltigem Quecksilber, so liefert derselbe nun vollkommen reinen Alkohol.

Aether.

J. A. Wanklyn (3) beobachtete, dafs sich bei zwölfstündigem Erhitzen einer Mischung von Rosanilin, Jodäthyl und Alkohol auf 100° als Nebenproduct etwas Aether bildet. Derselbe entsteht entweder durch Einwirkung der frei gewordenen Jodwasserstoffsäure auf den Alkohol, oder auch direct aus Jodäthyl und Alkohol.

Substitutionsproducte des Aethers.

Erhitzt man, nach A. Lieben (4), Monochloräther, $\left.\begin{matrix}G_2H_4Cl \\ G_2H_4Cl\end{matrix}\right\}\Theta$ (5), mit alkoholischer Kalilösung oder besser

(1) J. pr. Chem. XCII, 57; Chem. Centr. 1864, 782; Bull. soc. chim. [2] II, 479. — (2) Jahresber. f. 1860, 707. — (3) Chem. Soc. J. [2] II, 367; Ann. ch. phys. [4] III, 486; Bull. soc. chim. [2] III, 184; Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 274; Chem. Centr. 1865, 367. — (4) Compt. rend. LIX, 445; Bull. soc. chim. [2] II, 449; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 287; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 579; J. pr. Chem. XCIII, 188; Chem. Centr. 1865, 319; Sill. Am. J. [2] XXXIX, 95. — (5) Jahresber. f. 1859, 446.

Substitutionsproducte des Aethers.

mit Natriumalkoholat zur Beendigung der schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretenden Reaction im Wasserbad, so scheidet sich Chlorkalium oder Chlornatrium und aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von viel Wasser ein schweres, angenehm riechendes Oel ab, welches hauptsächlich aus einem bei 159° siedenden, der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5O)\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ entsprechenden Körper besteht. Die Bildung dieses Körpers, der als Aether zu betrachten ist, in welchem ein Wasserstoffatom durch Chlor, ein anderes durch Oxyäthyl, C_2H_5O, ersetzt ist, ergiebt sich aus der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5O)\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O + NaCl.$$

Von unzersetztem Monochloräther, aber nicht von einer an Chlor reicheren Substanz, läßt sich das Product durch Behandlung mit wässerigem Kali bei 100° befreien. — Erhitzt man den Monochloräther mit einem Ueberschuß von alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat in einem verschlossenen Gefäß einige Stunden auf 100° (oder zweckmäßiger den Körper $\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5O)\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ mit Natriumalkoholat auf 140°), so wird auch das zweite Chloratom gegen Oxyäthyl ausgetauscht und Wasser scheidet dann ein bei etwa 168° siedendes Oel von der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5O)\\C_2H_4(C_2H_5O)\end{matrix}\right\}O$ ab. — Die bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Monochloräther entstehende Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5)\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ (1) liefert nach 20stündigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung neben Chlorkalium ein durch Wasser abscheidbares Oel, welches zum grösseren Theil aus dem bei 148° siedenden Körper $\left.\begin{matrix}C_2H_4(C_2H_5O)\\C_2H_4(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O$ besteht und dem eine kleine Menge einer (nicht näher untersuchten) bei 70° siedenden

(1) Jahresber. f. 1862, 392.

Substitutionsproducte des Aethers.

Verbindung beigemengt ist. — Nach einer Mittheilung von A. Bauer (1) bildet sich der von Lieben in vorstehend beschriebener Weise nicht ganz rein erhaltene Körper $\left.\begin{matrix}Є_2H_4(Є_2H_5Θ)\\ Є_2H_4Cl\end{matrix}\right\}Θ$ (Siedep. 155°) auch bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkohol und essigs. Kali auf den Monochloräther :

$$\left.\begin{matrix}Є_2H_4Cl\\ Є_2H_4Cl\end{matrix}\right\}Θ + \left.\begin{matrix}Є_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}Θ + \left.\begin{matrix}Є_2H_3Θ\\ K\end{matrix}\right\}Θ = KCl + \left.\begin{matrix}Є_2H_3Θ\\ H\end{matrix}\right\}Θ + \left.\begin{matrix}Є_2H_4(Є_2H_5Θ)\\ Є_2H_4Cl\end{matrix}\right\}Θ.$$

Bei der Einwirkung von wasserfreiem Silberoxyd auf Monochloräther in ätherischer Lösung entsteht dasselbe Product. Trockenes essigs. Silber wirkt unter beträchtlicher Temperaturerhöhung auf den Monochloräther ein und unter den Producten der Reaction findet sich eine scharf riechende, bei 170° unter theilweiser Zersetzung siedende Verbindung, welche durch Kali unter Bildung von Essigäther zerlegt wird und deren Zusammensetzung durch die (das einatomige Radical *Oxacetyl* enthaltende) Formel $\left.\begin{matrix}Є_2H_4(Є_2H_3Θ_2)\\ Є_2H_4Cl\end{matrix}\right\}Θ$ ausgedrückt wird. Ameisens. Blei verhält sich ähnlich wie das essigs. Silber, nur geht die Reaction weit langsamer vor sich.

Cyanäthyl.

R. Otto (2) hat Weiteres über die schon im Jahresbericht f. 1860, 400 erwähnten Producte der Einwirkung des Chlors auf Cyanäthyl (3) mitgetheilt. Der neben den beiden Modificationen des Dichlorcyanäthyls, $Є_3H_3Cl_2N$, entstehende, beim Abkühlen der mit Chlor behandelten Flüssigkeit sich abscheidende (und auch in dem Rückstand von der Destillation des flüssigen Dichlorcyanäthyls neben

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 782; J. pr. Chem. XCIII, 380; Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 175; Ann. ch. phys. [4] IV, 506; Instit. 1865, 150; Chem. News XI, 160. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 181; Chem. Centr. 1865, 225; Bull. soc. chim. [2] III, 298. — (3) Bei der Rectification des mit Salpetersäure gereinigten Cyanäthyls ist mit Vorsicht zu verfahren, sofern dasselbe heftig explodirende Nitroverbindungen enthalten kann.

Cyanäthyl. der festen Modification des letzteren vorhandene) Körper A, für welchen früher die Formel $C_9H_{16}Cl_5N_3O_3$ aufgestellt wurde, ist nichts anderes als *Dichlorpropionamid*, $C_3H_5Cl_2NO$, verunreinigt mit etwas Monochlorpropionamid. Es bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder verdünntem Alkohol lange weiſse, dem Harnstoff ähnliche Säulen oder breite rhombische Tafeln, die bei 117 bis 118° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Kocht man die wässerige Lösung mit einem Ueberschuſs von geschlämmtem Quecksilberoxyd, so krystallisirt aus dem heiſsen Filtrat die Quecksilberverbindung, $2\,C_3H_5Cl_2NO + Hg_2O$, in kleinen, warzig vereinigten Nadeln, die zwischen 100 und 110° schmelzen und sich nur schwierig in kaltem Wasser, Aether oder Alkohol lösen. Platinchlorid fällt aus der angesäuerten alkoholischen Lösung allen Stickstoff in der Form von Platinsalmiak. Auſser den beiden Modificationen des Dichlorcyanäthyls und Dichlorpropionamids scheinen bei der Behandlung des Cyanäthyls mit trockenem Chlor keine weiteren Producte zu entstehen. Mit feuchtem Chlor oder nicht völlig entwässertem Cyanäthyl verläuft die Reaction indessen in anderer Weise. Unter Entwickelung von Salzsäure destillirt ein Theil des Cyanäthyls (I) über und aus dem Rückstand scheidet sich viel Salmiak aus, nach dessen wiederholter Entfernung die ganze Masse zu einem Krystallbrei (II) erstarrt. Aus dem Cyanäthyl (I) scheiden sich Krystalle von *salzs. Propionamid*, C_3H_7NO, HCl ab; es ist zerflieſslich, leicht in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether löslich. Der Krystallbrei (II) liefert nach dem Waschen mit etwas kaltem Wasser und Auflösen in absolutem Alkohol zuerst kleine irisirende Blättchen des Körpers A, dann beim Stehen der ölartigen Mutterlauge über Schwefelsäure Krystalle des Körpers B und zuletzt das nicht krystallisirbare Oel C. Der Körper A entspricht der Formel $C_9H_{15}Cl_5N_3O_4$; er schmilzt bei 166 bis 168°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, löst sich nicht in

Cyanäthyl

Wasser aber in Alkohol und Aether und krystallisirt in kleinen rhombischen Blättchen; die Lösung in verdünnter Salzsäure giebt mit Platinchlorid bei längerem Stehen einen Niederschlag. Der Körper B hat die Formel $C_9H_{14}Cl_6N_2O_4$, schmilzt bei 151 bis 152° und gleicht in seinem Verhalten dem Körper A. Das nicht krystallisirende Oel C ist nach der Analyse der Körper A, verunreinigt mit anderen Substitutionsproducten. Es löst sich in Berührung mit Natriumamalgam und Wasser ohne Wasserstoffentwickelung und Säuren scheiden dann eine zähe gelbliche Masse ab, welche in salzsäurehaltigem verdünntem Weingeist gelöst, neben unkrystallisirbarer Mutterlauge, federförmige, bei 163 bis 164° schmelzbare Krystalle (D) liefert, deren Zusammensetzung der Formel $C_9H_{28}Cl_8N_4O_5$ entspricht. Bei der Destillation im Salpeterbad lieferte das Oel C wenig salzsäurehaltiges Dichlorcyanäthyl und einen braunen, krystallinisch erstarrenden Rückstand, der sich unter Rücklassung von etwas Salmiak in absolutem Alkohol löste. Aus dieser Lösung wurden nachstehende, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol und ihren Schmelzpunkt sich unterscheidende krystallisirbare Verbindungen erhalten:

		Schmelzp.	
E.	$C_{18}H_{18}Cl_6N_4O_4$	189 bis 191°	schwerer löslich
F.	$C_{18}H_{26}Cl_8N_4O_7$	156 bis 158°	leichter löslich
G.	$C_{18}H_{25}Cl_7N_4O_7$	214 bis 215°	aus der Mutterlauge.

Aufser den vorstehend beschriebenen Körpern bilden sich noch andere, deren Isolirung nicht gelang. — Läfst man im directen Sonnenlicht feuchtes Chlorgas auf Cyanäthyl einwirken, so scheidet sich aus der braun gewordenen Flüssigkeit beim Stehen Dichlorpropionamid in Krystallen ab und die davon abgegossene Flüssigkeit liefert bei der Destillation zuerst Wasser, Salzsäure und Cyanäthyl, dann (zwischen 100 und 120°) Dichlorcyanäthyl und zuletzt (oberhalb 120°) neben festem Dichlorcyanäthyl auch Dichlorpropionamid. Einmal wurden beim Stehen des mit

feuchtem Chlor behandelten Cyanäthyls würfelförmige, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle (H) erhalten, deren Analyse zur Formel $C_9H_{14}Cl_3N_3O, 3\,HCl + H_2O$ führte. Versuche zur Ermittelung der beim Kochen von Dichlorcyanäthyl mit Alkalien entstehenden Säure ergaben nur das Resultat, dafs hierbei der letzte Rest des Stickstoffs sehr langsam als Ammoniak austritt und dafs anfangs chlorhaltige, später chlorfreie Säuren entstehen.

Orthokohlens. Aethyl.

Eine dem s. g. dreibasischen Ameisenäther (oder dem orthoameisens. Aethyl) (1) sich anschliefsende Verbindung, das nach der Formel $\left.\begin{matrix}C''''\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}O_4$ zusammengesetzte *vierbasisch-* oder *orthokohlens. Aethyl*, erhält man nach H. Bassett (2) durch Erwärmen eines Gemisches von 40 Th. Chlorpikrin und 10 Th. absolutem Alkohol mit nach und nach zugefügten 24 Th. Natrium. Destillirt man nach beendigter Reaction den Alkohol im Wasserbad ab, so scheidet sich aus dem Rückstand, auf Zusatz von Wasser, das Product als wasserhelles Oel ab. Es entsteht nach der Gleichung:

$$C(NO_2)Cl_3 + 4\,C_2H_5NaO = 3\,NaCl + NNaO_2 + C(C_2H_5)_4O_4.$$

Die wässerige Lösung enthält neben Chlornatrium und salpetrigs. Natron etwas kohlens. Natron, welches neben Aether in Folge einer secundären Zersetzung entsteht:

$$C(C_2H_5)_4O_4 + 2\,C_2H_5NaO = CNa_2O_3 + 3\,(C_2H_5)_2O.$$

(1) Jahresber. f. 1863, 484. — Bassett giebt in der obigen Abhandlung bezüglich der Bildung des dreibasischen Ameisenäthers weiter an, dafs beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat mit Chloroform eine beträchtliche Entwickelung von (äthylenhaltigem) Kohlenoxyd stattfinde, unter Verminderung der Ausbeute an dreibasischem Ameisenäther, in Folge der secundären Reaction

$$2\left(\left.\begin{matrix}CH'''\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3\right) + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Na\end{matrix}\right\}O = CO + CHNaO_2 + C_2H_6O + 3\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right).$$

— (2) Chem. Soc. J. [2] II, 198; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 54; im Ausz. Chem. News IX, 184; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 281; Chem. Centr. 1865, 281; Bull. soc. chim. [2] II, 360; Ann. ch. phys. [4] II, 492.

Das sich während der Reaction entwickelnde Wasserstoffgas enthält Ammoniak, welches durch Reduction des Chlorpikrins gebildet wird. Das orthokohlens. Aethyl ist ein farbloses Oel von dem spec. Gew. 0,925, dem Siedep. 158 bis 159° und der Dampfdichte 6,65 (gef. 6,80); es riecht eigenthümlich aromatisch und zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung unter Bildung von viel kohlens. Kali. Erhitzt man dasselbe etwa 6 Stunden lang mit 0,8 Th. wasserfreier Borsäure auf 100°, so zersetzt es sich vollständig in bors. und in kohlens. Aethyl, nach der Gleichung :

$$C(C_2H_5)_4O_4 + 2\,B_2O_3 = B_4(C_2H_5)_2O_7 + C(C_2H_5)_2O_3.$$

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf gechlortes Chloräthyl, $C_2H_3Cl_3$, oder den Chlorkohlenstoff C_2Cl_4, erfolgte keine analoge Umsetzung wie mit Chloroform oder Chlorpikrin.

Kohlens. Aethyl-phenyl.

Aethylphosgenäther zersetzt sich, nach M. Fatianoff (1), beim allmäligen Vermischen mit 1 Aeq. Kaliumphenylat, entsprechend der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} COCl \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ K \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} CO \\ C_2H_5,\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}O_2 + KCl$$

unter Bildung von kohlens. Aethyl-Phenyl, welches aus der erwärmten Mischung durch Wasser abgeschieden wird. Es ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes, aromatisch und phenolartig riechendes Oel, von dem (nicht constanten) Siedepunkt 234° und dem spec. Gew. 1,117 bei 0°. Es zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Aethyl-Alkohol, Phenyl-Alkohol und Kohlensäure (ohne Bildung von Salicylsäure). Mit essigs. Kali zerfällt der Aethylphosgenäther in Chlorkalium, essigs. Aethyl und Kohlensäure; mit äthylkohlens. Natron in Chlornatrium, kohlens. Aethyl und Kohlensäure.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 77.

Diäthylsulfan.

Das im Jahresber. f. 1863, 482 schon erwähnte, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Einfach-Schwefeläthyl entstehende *Diäthylsulfan*, $(C_4H_5)_2, S_2O_4$. ist nach A. v. Oefele (1) in 6,4 Th. Wasser von 16° und auch in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen dünnen Tafeln, welche nach A. Knop's Bestimmung dem rhombischen System angehören und sich als Combinationen des vorwaltenden Brachypinakoïds b (welches die Krystalle tafelförmig erscheinen läfst) mit dem Prisma p, der rhombischen Pyramide o und dem Makrodoma r betrachten lassen. Verhältnifs der Brachydiagonale a zur Makrodiagonale b zur Hauptaxe c = 0,60881 : 1 : 0,41199. Das Diäthylsulfan schmilzt bei 70°, erstarrt bei 50°, sublimirt schon unter 100° und destillirt ohne Veränderung bei 248°. Fünffach-Chlorphosphor, Jod, Jodwasserstoffsäure und Zinkäthyl sind, wie auch rauchende Salpetersäure, ohne Einwirkung darauf. Durch Zink und Schwefelsäure wird es zu Einfach-Schwefeläthyl reducirt.

Triäthylsulfinverbindungen.

A. v. Oefele (2) hat ferner Näheres über die im Jahresbericht f. 1863, 482 erwähnten, aus Schwefeläthyl hervorgehenden Verbindungen mitgetheilt. Einfach-Schwefeläthyl und Jodäthyl wirken bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf einander ein. Erhält man aber äquivalente Mengen beider in einer Retorte mit aufsteigendem Kühlrohr einige Stunden im Sieden, so setzt die dunkelgewordene Flüssigkeit beim Erkalten *Triäthylsulfinjodür*, $(C_4H_5)_3S_2, J$, in Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus wenig warmem Wasser farblos werden. Dasselbe entsteht auch durch Destillation einer alkoholischen Lösung

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 86; Chem. Centr. 1865, 206; Ann. ch. phys. [4] III, 474; Bull. soc. chim. [2] III, 135; Phil. Mag. [2] XXIX, 580. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 82; Chem. Centr. 1865, 220; ferner vorläuf. Anzeige : Chem. News IX, 105; Bull. soc. chim. [2] II, 212; Ann. ch. phys. [4] III, 478; Instit. 1864, 381; J. pharm. [4] I, 215; Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 265; Phil. Mag. [2] XXIX, 529.

Triäthylsulfinverbindungen.

von Einfach-Schwefelkalium mit überschüssigem Jodäthyl und Stehenlassen der beim Vermischen des Destillats mit Wasser sich bildenden unteren Schichte. Der Retorteninhalt liefert beim Auskochen mit Chloroform eine weitere Ausbeute. Das Triäthylsulfinjodür krystallisirt aus Wasser in farb- und geruchlosen, widrig schmeckenden, dünnen Blättchen, die unter dem Mikroscop als rechtwinkelige Prismen erscheinen. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, etwas weniger in Chloroform und zerfällt beim Erhitzen in Schwefeläthyl und Jod. Vermischt man die wässerige Lösung mit salpeters. Silber, so fällt Jodsilber nieder und die Lösung enthält salpeters. Triäthylsulfinoxyd. Beim Schütteln oder einmaligem Aufkochen mit frisch gefälltem Silberoxyd entsteht, neben Jodsilber, *Triäthylsulfinoxydhydrat*, $(C_4H_5)_3S_2, HO_2$, als stark alkalisch reagirende Lösung, welche rasch Kohlensäure ansieht, Metallsalze wie Kalihydrat fällt und im Exsiccator zu einer krystallisirenden, äufserst zerfliefslichen Verbindung eintrocknet. Auch das schwefels., oxals. und salzs. Salz sind zerfliefslich und schwierig krystallisirbar. Das Platindoppelsalz, $(C_4H_5)_3S_2, Cl, PtCl_2$, ist luftbeständig, leicht in Wasser löslich und krystallisirt in zolllangen dunkelrothgelben Prismen.

Parathionsäure.

A. B. Northcote (1) beobachtete beim Sättigen einer schon längere Zeit bereiteten Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol mit verdünnter Schwefelsäure die Bildung einer kleinen Menge eines Salzes, welches annähernd die Zusammensetzung des äthylschwefels. Kali's, $\text{Θ}_2H_5KS\text{Θ}_4$, aber nicht dessen Eigenschaften besafs. Er hält die Säure dieses Salzes für Gerhardt's (2) *Parathionsäure.* Das Salz krystallisirte aus Alkohol oder Wasser in wasserfreien farblosen, seideglänzenden Nadeln,

(1) Phil. Mag. [4] XXVII, 218; im Ausz. Chem. News IX, 178; Chem. Centr. 1864, 341; J. pr. Chem. XCIV, 42. — (2) Traité de chimie organique II, 296.

welche erst bei 188 bis 190° unter Gasentwickelung schmolzen. Die wässerige Lösung wurde durch Baryt-, Blei-, Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalze nicht gefällt. Aethylschwefels. Kali schmilzt bei 100°, isäthions. Kali erst zwischen 300 bis 350°.

Aethylen.

A. Semenoff (1) empfiehlt zur Darstellung des Aethylens, eine Mischung von 1 Th. absolutem Alkohol mit höchstens 4 bis 5 Th. Schwefelsäure ohne Zusatz von Sand zu erhitzen, wo etwas über 100° ohne Schäumen eine regelmäfsige Entwickelung des Gases eintritt. *Monobromäthylen*, C_2H_3Br, erhält man am bequemsten durch Uebergiefsen von Bromäthylen, $C_2H_4Br_2$, mit wässeriger Kalilauge in einem Destillationsapparat, tropfenweises Zufliefsenlassen von Alkohol bis zum Verschwinden der beiden Schichten und Abdestilliren des gebildeten Monobromäthylens bei 40 bis 50°. Es siedet zwischen 23 und 24°. Leitet man trockenes Aethylengas durch flüssige Untersalpetersäure (2), oder erwärmt man das gasförmige Gemenge beider auf 60 bis 70°, so entsteht neben einem schweren ölartigen Körper wenig einer krystallinischen Verbindung. Letztere erhält man rein und in reichlicherer Menge beim Einleiten von Aethylen in vollkommen entwässerten Aether, in welchen man gleichzeitig flüssige Untersalpetersäure tropfenweise fliefsen läfst. Beim Abkühlen der sich bildenden Flüssigkeit scheiden sich Krystalle ab, welche zwischen Papier geprefst und über Schwefelsäure getrocknet der Formel $C_2H_4(NO_2)_2$ entsprechen. Der Körper ist demnach *Aethylennitrit* oder *Untersalpetersäure-Aethylen*. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether und krystallisirt in weifsen vierseitigen Prismen oder Tafeln, die bei 37°,5 schmelzen

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 129; Phil. Mag. [4] XXIX, 806. — (2) Die flüssige Untersalpetersäure zieht nach Semenoff leicht Wasser an und wird dann grünlich oder blau. Beim Schütteln mit entwässertem Kupfervitriol wird sie dann wieder hellgelb oder röthlich.

Aethylen.

und in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Die geschmolzene Verbindung bleibt auch bei 0° längere Zeit flüssig, bis sie mit einem festen Körper berührt wird. In einem Strom von Aethylengas sublimirt sie schon in gelinder Wärme. Die neben dem Aethylennitrit entstehende Flüssigkeit ist ebenfalls sehr flüchtig, riecht durchdringend und besitzt giftige Eigenschaften. Rauchende Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf eingeleitetes Aethylen. — Bezüglich einer Reihe vergeblicher Versuche Semenoff's, aus dem Chlorkohlenstoff, $Ɵ_2Cl_6$, aus Monobromäthylenbromür, $Ɵ_2H_3Br_3$ und Hexylenbromür, $Ɵ_6H_{12}Br_2$, durch Einführung des Wasserrestes HƟ (Hydroxyls) mehratomige Alkohole zu erzeugen, verweisen wir auf die Abhandlung.

Einer zweiten, vorzugsweise theoretische Betrachtungen enthaltenden Mittheilung Semenoff's (1) entnehmen wir nur die Angabe, daſs beim mehrtägigen Erhitzen einer alkoholischen Lösung von essigs. Natron mit Monobromäthylenbromür, nach der Gleichung :

$$Ɵ_2H_3Br, Br_2 + \left.\begin{matrix}Ɵ_2H_3Ɵ \\ Na\end{matrix}\right\}Ɵ = \left.\begin{matrix}Ɵ_2H_3Br_2 \\ Ɵ_2H_3Ɵ\end{matrix}\right\}Ɵ + NaBr$$

ein nicht in reinem Zustande darstellbarer Körper von der Zusammensetzung des Acetodibromhydrins gebildet werde. Derselbe sei neutral, nicht ohne Zersetzung destillirbar und zerfalle in Berührung mit Wasser in freie Essigsäure und in Dibromäthylen, $Ɵ_2H_2Br_2$. Valerians. Natron liefere ein analoges Product.

Dreifach-gechlortes Aethylen.

E. Fischer (2) beobachtete, daſs bei der Darstellung von Einfach-Chlorkohlenstoff, nach dem Verfahren von Geuther (3), durch Behandlung von Anderthalb-Chlorkohlenstoff mittelst Zink und Schwefelsäure auch *Dreifach-gechlortes Aethylen*, $Ɵ_2HCl_3$, entsteht. Dasselbe ist

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 609. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 123; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 268. — (3) Jahresber. f. 1860, 67.

in dem bei 87 bis 90° siedenden Antheil des Productes enthalten und ist nach wiederholter Rectification eine ölartige, nicht in Wasser aber in Alkohol lösliche, dem Chlorkohlenstoff ähnlich riechende Substanz, welche an der Luft unter Bildung von Salzsäure sich leicht zersetzt. Der von Lennox (1) für die entsprechende Bromverbindung, C_2HBr_3, beobachtete Siedepunkt 130° differirt von dem der obigen Chlorverbindung nahezu um so viel (42°), als der Siedepunkt des Aethylenbromürs von dem des Aethylenchlorürs (44°).

Chlorbromäthylen.

Erhitzt man, nach H. Müller (2), eine alkoholische Lösung von Chloräthylenbromür, C_2H_3Cl, Br_2, mit Cyankalium, so destillirt (neben Blausäure) *Chlorbromäthylen*, C_2H_2ClBr, als schwere Flüssigkeit über, welche wie das einfach-gebromte Aethylen, C_2H_3Br (3), oder die anderen substituirten Formen des Aethylens, beim Stehen theilweise, bei wiederholter Destillation mit Wasser vollständig in die feste Modification sich verwandelt. Die flüssige Verbindung siedet, in Berührung mit Wasser, bei 55 bis 58°; ihr Dampf reizt die Augen und riecht stechend, wie der des Chlorbenzoyls.

Aethylenbromür.

Aethylenbromür zersetzt sich, nach L. Carius (4), beim Erhitzen mit Wasser auf 150 bis 160° im zugeschmolzenen Rohr vollständig in Aldehyd (der zum Theil in Aldehydharz übergeht) und in Bromwasserstoff:

$$C_2H_4Br_2 + H_2O = C_2H_4O + 2BrH.$$

Erhitzt man das Aethylenbromür mehrere Stunden lang mit 2 bis 3 Vol. absoluten Alkohols auf 150 bis 170°, so bilden sich zwei Schichten, von welchen die obere (neben dem überschüssigen Alkohol) Wasser, Aldehyd und Spuren

(1) Jahresber. f. 1861, 658. — (2) Chem. Soc. J. [2] II, 420; Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 287; J. pr. Chem. XCIV, 275; Chem. Centr. 1865, 560. — (3) Jahresber. f. 1860, 430. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 172; Chem. Centr. 1865, 191; Ann. ch. phys. [4] III, 456; Bull. soc. chim. [2] III, 188.

von Bromwasserstoff enthält; die untere ist ein Gemisch von Aethylbromür, Aldehyd, Aether und Alkohol. Bei Anwendung von mehr Alkohol wird, wie schon Geuther (1) nachwies, ein Theil des Aldehyds in Acetal übergeführt. Einfach-gebromtes Aethylbromür liefert beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol genau dieselben Producte wie das Aethylenbromür. — Erhitzt man endlich Aethylidenbromür (wie es nach Wurtz und Frapolli durch Einwirkung von Aldehyddampf auf Phosphorsuperbromid erhalten wird) sammt dem gebildeten Phosphoroxybromid einige Stunden auf 180°, so verwandelt es sich in eine Flüssigkeit, welche die wesentlichsten Eigenschaften des Aethylenbromürs hat.

Aethylenjodür.

Nach A. Semenoff (2) erhält man Aethylenjodür sehr leicht und in grofser Menge, wenn man einen Brei von Jod und absolutem Alkohol unter fortwährendem Umschütteln und unter wiederholtem Zusatz von Jod mit Aethylengas sättigt. Die von der gebildeten Krystallmasse abgegossene Jodlösung wird von Neuem mit Jod versetzt und mit Aethylen behandelt. Das Aethylenjodür ist nach dem Waschen mit kaltem Alkohol rein. Erwärmt man dasselbe mit nach und nach zugefügter alkoholischer Kalilösung, so entwickelt sich unter Abscheidung von Jodkalium eine reichliche Menge Aethylen, während die rückständige alkoholische Lösung bei der Destillation nur wenig (durch Wasser abscheidbares) Jodäthylen, $\mathrm{G_2H_3J}$, liefert. Im Destillationsrückstand setzt sich Jodoform in Krystallen ab. — Beim Erwärmen einer ätherischen Lösung des Jodäthylens, $\mathrm{G_2H_3J}$, mit oxals. Silber auf 100° bildet sich, neben Jodsilber, eine durch Wasser unter Erzeugung von Oxalsäure zersetzbare Flüssigkeit, von der Semenoff vermuthet, dafs sie ein Oxalsäureäther des Vinylalkohols, $\left.\begin{matrix}\mathrm{G_2H_3}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$, sein könne.

(1) Jahresber. f. 1862, 400. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 678.

Erhitzt man, nach Berthelot (1), Aethylenjodür mit Wasser in einer luftleeren Röhre während 15 Stunden auf 275°, so zerfällt dasselbe entsprechend der Gleichung: $7 C_4H_4J_2 + 4 H_2O_2 = 6 C_4H_6 + 2 C_2O_4 + 7 J_2$ in Aethylwasserstoff, Kohlensäure und Jod. Der in Folge der Zersetzung des Wassers durch den Kohlenstoff des Aethylenjodürs frei werdende Wasserstoff ($C_4H_4J_2 + 4 H_2O_2 = 6 H_2 + 2 C_2O_4 + J_2$) zerlegt das Aethylenjodür nach der Gleichung: $C_4H_4J_2 + H_2 = C_4H_6 + J_2$.

Acetal und seine Homologen.

W. Dancer (2) isolirte durch nachstehende Behandlung aus dem Holzgeist eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung des *Dimethylacetals*, $\left.\begin{matrix} \Theta_2H_4 \\ (\Theta H_3)_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$. Der rohe Holzgeist wurde nach dem Trocknen mit Aetzkalk einige Zeit mit einer concentrirten Lösung von Aetznatron erhitzt (zur Zersetzung des meisten essigs. Methyls) und dann das Destillat wiederholt mit Chlorcalcium behandelt, so lange sich noch die Verbindung mit Methylalkohol bildete. Es wurde nun das Aceton mittelst einer gesättigten Lösung von zweifach-schwefligs. Natron entfernt, die bleibende Flüssigkeit nochmals mit Aetzkali destillirt, der hierbei gebildete Methylalkohol wieder an Chlorcalcium gebunden und so bei 55 bis 70° ein Destillat erhalten, auf welches weder Chlorcalcium noch Aetzkali einwirkte. Nach wiederholter Rectification über Natrium zeigte es den Siedepunkt 63 bis 64° und die obige Zusammensetzung, welcher auch die Dampfdichte (gefunden 3,165, berechnet 3,114) entspricht. Das spec. Gew. des Dimethylacetals ist (verglichen mit Wasser von 4°):

	bei 0°	14°	22°	23°	25°
Spec. Gew.	0,8787	0,8590	0,8508	0,8497	0,8476.

(1) Ann. ch. phys. [4] III, 211; Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 128. — (2) Chem. Soc. J. [2] II, 222; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 240; im Ausz. Chem. News IX, 259; Chem. Centr. 1865, 63 (auch 256); Bull. soc. chim. [2] III, 292.

Es hat ganz die Eigenschaften der zuerst von Wurtz (1) durch Behandlung einer Mischung von Aethyl- und Methylalkohol mit Schwefelsäure und Braunstein erhaltenen, bei 65° siedenden Verbindung. Die im rohen Holzgeist vorhandene Menge des Dimethylacetals ist sehr verschieden; eine Probe lieferte aus 2 Litern 20 Grm., eine andere nur 10 Grm. Dancer nimmt hiernach an, der rohe Holzgeist sei ein wechselndes Gemenge von Methylalkohol, Aceton, essigs. Methyl und Dimethylacetal; die als Lignon oder Xylit bezeichneten Körper existiren nicht.

Acetal und seine Homologen.

M. Alsberg (2) hat nach dem schon im Jahresbericht für 1862, 400 angedeuteten Verfahren — längeres Erhitzen von Aldehyd mit dem mehrfachen Volum eines Alkohols und etwas Essigsäure (oder auch schwefliger Säure), Entfernen des überschüssigen Alkohols und der Essigsäure durch Schütteln mit Chlorcalciumlösung, Zersetzen des gebildeten Essigäthers durch Erhitzen mit Natronlauge und Rectification des entwässerten Products — nachstehende, dem Acetal homologe Verbindungen dargestellt. *Diamylacetal*, $C_{12}H_{26}O_2 = C_2H_4(C_5H_{11})_2O_2$, bildet sich durch Erhitzen von 1 Vol. Aldehyd, 5 Vol. Amylalkohol und 1 Vol. Eisessig auf 80°, reichlicher nach dem Sättigen der beiden ersteren mit trockener schwefliger Säure; es ist in Wasser unlöslich, riecht angenehm nach Bergamottbirnen, siedet bei 210°,8 (corr.) und hat das spec. Gew. 0,8347 bei 15°. — *Dimethylacetal*, $C_4H_{10}O_2 = C_2H_4(CH_3)_2O_2$, wird durch Erhitzen von 1 Vol. Aldehyd, 2 Vol. Methylalkohol und 0,25 Vol. Essigsäure erhalten, siedet bei 64°,4 und hat das spec. Gew. 0,8674 bei 1° (vgl. oben). Beim Erhitzen von Aldehyd mit Caprylalkohol und Essigsäure wurde kein Acetal erhalten. — *Diäthylvaleral*, $C_9H_{20}O_2 = C_5H_{10}(C_2H_5)_2O_2$ (aus 1 Vol. Valeraldehyd, 4 Vol. Alkohol und 1 Vol. Essig-

(1) Jahresber. f. 1856, 597. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 152.

Acetal und seine Homologen.

säure), ist nur wenig in Wasser löslich, riecht angenehm obstartig und hat den Siedep. 158°,2 und bei 12° das spec. Gew. 0,835. — *Diamylvaleral*, $C_{15}H_{32}O_2 = C_5H_{10}(C_5H_{11})_2O_2$ (aus 1 Vol. Valeraldehyd, 3 Vol. Amylalkohol und 1 Vol. Essigsäure), riecht widerlich, an eine Amylverbindung und an Sellerie erinnernd, löst sich nicht in Wasser, siedet zwischen 240 und 255° und hat bei 7° das spec. Gew. 0,849. — *Dimethylvaleral*, $C_7H_{16}O_2 = C_5H_{10}(CH_3)_2O_2$, bildet sich, neben viel Diamylvaleral, aus 1 Vol. Valeraldehyd, 2,5 Vol. Methylalkohol und 0,5 Vol. Essigsäure als angenehm riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 124° und dem spec. Gew. 0,852 bei 10°. — Alsberg überzeugte sich durch besondere Versuche, dafs auch bei der Einwirkung der Aldehyde auf Natriumalkoholat acetalartige Verbindungen entstehen. Unter den Umsetzungsproducten einer Mischung von Valeraldehyd, Natriumalkoholat und absolutem Alkohol fand sich neben Diamylvaleral und Valeriansäure auch etwas Amylalkohol. Während die Bildung des Diamylvalerals nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Valeral}}{5\,C_5H_{10}O} + \underset{\text{Natriumalkoholat}}{2\,C_2H_5NaO} + H_2O = \underset{\text{valerians. Natron}}{2\,C_5H_9NaO_2} + \underset{\text{Diamylvaleral}}{C_5H_{10}(C_5H_{11})_2O_2} + \underset{\text{Alkohol}}{2\,C_2H_6O}$$

verläuft, zeigt die Entstehung des Amylalkohols, dafs die Aldehyde der fetten Säuren, analog dem Bittermandelöl, unter dem Einflufs eines Alkalihydrats in Alkohol und Säure zerfallen können :

$$\underset{\text{Valeral}}{2\,C_5H_{10}O} + NaHO = \underset{\text{valerians. Natron}}{C_5H_9NaO_2} + \underset{\text{Amylalkohol}}{C_5H_{12}O}.$$

Alsberg vermuthet, der von Fittig (1) durch Einwirkung von Aetzkalk auf Valeral erhaltene, bei 245 bis 255° siedende Körper sei hauptsächlich Diamylvaleral. Bei der Behandlung von Aldehyd mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat erzeugte sich viel Aldehydharz, ohne dafs sich hierbei die Bildung von Acetal anders als durch

(1) Jahresber. f. 1861, 319.

den Geruch erkennen liefs. Eine Mischung von Acroleïn und Aether verwandelt sich mit Natriumalkoholat unter lebhafter Einwirkung in eine braune, in Wasser lösliche Masse, aus welcher durch Säuren ein gelber flockiger Körper von den Eigenschaften der Hexacrolsäure abgeschieden wird.

Salicyls. Aethylen.

A. Mayer (1) bestätigt die Angaben von Gilmer (2) über die Eigenschaften des *zweifach-salicyls. Aethylens*, dem Er die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_7H_4O)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ giebt. Er fand nur, dafs dasselbe in Aether löslicher ist als in Alkohol und demnach durch ersteren nicht aus der alkoholischen Lösung gefällt werden kann. Die Blättchen der ersten Krystallisation verwandeln sich beim Umkrystallisiren in grofse farblose oder gelbliche Prismen.

Acetylen.

Nach der Angabe von de Wilde (3) bildet sich Acetylen am reichlichsten, wenn man Aethylenchlorür als Dampf durch eine zum Dunkelrothglühen erhitzte Röhre leitet.

H. Müller (4) beobachtete, dafs kohlenoxydfreies Acetylen (erhalten aus der mit Londoner Steinkohlengas bereiteten rothen Kupferverbindung durch Einwirkung von Salzsäure) von Brom selbst in gelinder Wärme kaum absorbirt wird. Berthelot (5) erhielt das Acetylenbromür mittelst aus Aether bereitetem Acetylen.

Acetylenjodür.

Acetylen verbindet sich nach Berthelot (6) bei gewöhnlicher Temperatur und im Sonnenlicht nicht mit Jod. Erhitzt man aber beide 15 bis 20 Stunden lang in einem verschlossenen Ballon auf 100°, so bildet sich krystallini-

(1) In der S. 489 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1862, 270. (3) Bull. soc. chim. [2] I, 402. — (4) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 66. — (5) Jahresber. f. 1862, 446. — (6) Compt. rend. LVIII, 977; Bull. soc. chim. [2] II, 202; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 122; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 424; J. pr. Chem. XCII, 419; Chem. Centr. 1864, 853; Phil. Mag. [4] XXIX, 305.

sches, gegen 70° schmelzendes *Acetylenjodür*, $C_4H_2J_2$. Von gesättigter wässeriger Jodwasserstoffsäure wird das Acetylen bei gewöhnlicher Temperatur langsam absorbirt, unter Bildung von flüssigem *zweifach-jodwasserstoffs. Acetylen*, $C_4H_2, 2HJ$, welches bei etwa 182° ohne merkliche Zersetzung flüchtig ist. Es ist beständiger als das isomere Aethylenjodür und entwickelt, wie auch das Acetylenjodür (und in geringerer Menge selbst das Aethylenjodür), bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge Acetylen. Mit concentrirter Bromwasserstoffsäure bildet das Acetylen bei 100° eine sehr flüchtige Verbindung, wahrscheinlich C_4H_2, HBr, welche wie das Acetylen von ammoniakalischem Kupferchlorür aufgenommen wird. Die entsprechende Chlorverbindung ist fast stets in dem aus Acetylenkupfer mittelst überschüssiger Salzsäure bereiteten Gas enthalten. Beim Erhitzen mit Chlorzink auf 240° verwandelt sich das Acetylen in einen polymeren, dem Gastheer ähnlichen Körper.

Acetylen-Jodid.

Eine der Formel $Є_4H_2J_4$ entsprechende Verbindung von Acetylen mit Jod erhält man, nach M. Berend (1), durch Einleiten von Acetylen in eine ätherische Lösung von Jod, oder zweckmäfsiger durch Schütteln von in Wasser suspendirtem Acetylensilber mit der ätherischen Jodlösung, bis letztere nicht mehr entfärbt wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt das *Acetylenjodid* als gelblich gefärbte Krystallmasse, welche höchst widerwärtig riecht, schon bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüchtigt und beim Schmelzen unter Bräunung zersetzt wird. Es löst sich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, entwickelt sehr leicht Acetylen und liefert unter reducirenden Einflüssen ein sehr flüchtiges Oel, wahrscheinlich die dem gebromten Acetylen entsprechende Verbindung $Є_2HJ$.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 122; Chem. Centr. 1865, 62; Bull. soc. chim. [2] III, 287; Phil. Mag. [4] XXIX, 305.

Durch Einwirkung von Brom auf Acetylenjodid entstehen zwei krystallisirbare Verbindungen, durch Salpetersäure wird es unter Bildung von Jodoform zersetzt.

Propyl- und Propylenverbindungen. Pseudopropylalkohol.

Erlenmeyer (1) überzeugte sich, dafs der von Ihm (2) aus Propyljodür mittelst Silberoxyd erhaltene Alkohol durch Oxydation mit Chromsäure Aceton liefert und demnach identisch ist mit der von Friedel (3) aus Aceton, sowie mit der von Berthelot aus Propylen dargestellten Modification des Propylalkohols. Allylalkohol (Siedep. 92 bis 94°) scheint bei der Einwirkung von Natriumamalgam nicht oder nur schwierig in Propylalkohol überzugehen. Erhitzt man das durch Behandlung von überschüssigem Glycerin mit Jodwasserstoff entstehende Propyljodür mit 1 Aeq. in Alkohol gelöstem Cyankalium im Wasserbad, so bildet sich eine dunkel gefärbte, widrig riechende Flüssigkeit, aus der sich kein Propylcyanür von constantem Siedepunkt gewinnen läfst, die aber beim Sieden mit Kali in Ammoniak und eine Säure zerfällt, deren Aether die Zusammensetzung und den Siedepunkt (110 bis 111°) des butters. Aethyls hat.

Benzoës. Propylen und -Amylen.

A. Mayer (4) hat das *zweifach-benzoës. Propylen*, $\left.\begin{matrix}\Theta_3H_6\\(\Theta_7H_5\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ (ähnlich wie Wurtz (5) das zweifach-benzoës. Aethylen), durch Erhitzen von benzoës. Silber mit Aethylenbromür und Behandeln des Products mit Aether und kohlens. Natron dargestellt. Es bildet grofse, farblose Krystalle, welche nach Friedel's Bestimmung mit der entsprechenden Aethylenverbindung isomorph sind. Es ist unlöslich in Wasser und in kohlens. Alkalien, löslich in Aether und Alkohol, schmelzbar bei 72° und oberhalb

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 642. — (2) Jahresber. f. 1863, 494. — (3) Jahresber. f. 1862, 404. — (4) Compt. rend. LIX, 444; Bull. soc. chim. [2] II, 451; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 635; J. pr. Chem. XCIII, 315; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 255; Chem. Centr. 1865, 304. — (5) Jahresber. f. 1859, 486.

300° ohne Zersetzung flüchtig. — Das in analoger Weise erhaltene *zweifach-benzoës. Amylen*, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\(C_7H_5O)_2\end{matrix}\right\}O_2$, krystallisirt in langen glänzenden Lamellen, deren Form nicht bestimmbar ist. Es schmilzt bei 123°.

Allyl- und Allylenverbindungen. Allylalkohol.

Vermischt man, nach W. Morkownikoff (1), eine wässerige Lösung von Allylalkohol mit Brom (bei Abwesenheit von Wasser findet zu heftige Einwirkung statt), so scheidet sich ein farbloses Oel ab, welches der Formel $C_3H_6Br_2O$ entspricht. Morkownikoff bezeichnet diese Verbindung als *Allylalkoholbromid*. Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei etwa 219° und verhält sich dem isomeren Dibromhydrin ganz ähnlich, sofern es wie dieses durch wässeriges Kali in Glycerin und durch Natriumamalgam oder Zink und verdünnte Schwefelsäure in eine Flüssigkeit verwandelt wird, die nach allen ihren Eigenschaften mit dem Allylalkohol identisch zu sein scheint. Beim Vermischen von Allylalkoholbromid (oder Dibromhydrin) mit Zinkmethyl in ätherischer Lösung bildet sich, neben viel brennbarem Gas, eine weiſse feste Masse, welche mit Wasser unter Gasentwickelung wieder in die ursprüngliche Bromverbindung und in Zinkoxyd zerfällt. Morkownikoff und ebenso A. Butlerow (2) knüpfen an vorstehende Thatsachen Betrachtungen über die Isomerie mehrerer der Propylreihe angehörender Körper, bezüglich deren wir auf die Abhandlungen verweisen.

Allyltrichlorür.

A. Oppenheim (3) hat das Allyltrichlorür, $C_3H_5Cl_3$, dargestellt, um sein Verhalten mit dem des entsprechenden Tribromürs zu vergleichen. Man erhält dasselbe leicht durch Einleiten von Chlorgas in Jodallyl, welches mit einer Schicht Wasser bedeckt ist, damit das sich bildende Chlorjod die Röhren nicht verstopft. Man unterbricht den

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 68. — (2) Ebendas. 79. — (3) Bull. soc. chim. [2] II, 97; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 383; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 582.

Chlorstrom, so wie das auf der gesättigten wässerigen Säure schwimmende Trichlortür eine grüngelbe Farbe angenommen hat; durch Waschen mit verdünntem Kali wird es farblos. Es entsteht auch durch Digeriren von Jodallyl mit zweifach-chroms. Kali und Salzsäure in einem Kolben, in welchen die abgekühlten Dämpfe wieder zurückfliefsen. Es ist eine farblose, nach Chloral riechende Flüssigkeit, welche bei — 10° noch nicht fest wird. Das spec. Gew. ist = 1,41 bei 0°; der Siedepunkt liegt, wie der des Trichlorhydrins, zwischen 154 und 157°. Durch Einwirkung von Kali oder Natriumäthylat entsteht daraus kein Allylen.

Jodallyl. (Cyanallyl.)

Zur Darstellung von Jodallyl vermischt A. Claus (1) 2 Aeq. (46 Th.) Glycerin mit 1 Aeq. (30 Th.) feingepulvertem Jod und trägt dann durch den Tubulus der Retorte etwas mehr als 1 Aeq. (15 bis 20 Th.) Phosphor ein, so dafs die Stückchen des letzteren ganz von der Flüssigkeit bedeckt sind. Nach kurzer Zeit tritt unter Feuererscheinung die Einwirkung ein, worauf man, nach dem Erkalten, den Retorteninhalt über freiem Feuer (bis 200°) abdestillirt. Man erhält so 30 Th. reines Jodallyl. Durch 8 bis 10 stündiges Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium erhält man aus diesem Jodallyl leicht Cyanallyl, welches nach dem Abdestilliren des Alkohols im Wasserbad als fast farblose, widrig lauchartig riechende Flüssigkeit (jedoch nicht von constantem Siedepunkt) übergeht.

Allylen.

C. Friedel (2) hat gezeigt, dafs aus dem (durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Aceton entstehenden) gechlorten Propylen, G_3H_5Cl (3), eben so leicht

(1) In der S. 356 angef. Abhandl. — (2) Bull. soc. chim. [2] II, 96; Compt. rend. LIX, 294; Instit. 1865, 14; Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 262; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 540; J. pr. Chem. XCIII, 186; Chem. Centr. 1865, 293; Phil. Mag. [4] XXIX, 306. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 270; f. 1859, 337.

Allylen.

Allylen zu erhalten ist, als nach Sawitsch's (1) Verfahren aus dem schwieriger zu gewinnenden gebromten Propylen. Einige Gramme des mit einem Ueberschuſs von Natriumalkoholat unter guter Abkühlung gemischten gechlorten Propylens liefern, nach etwa 16 stündigem Erhitzen in einer verschlossenen Röhre auf 120°, etwa 1 Liter Gas, welches, über Kochsalzlösung aufgefangen, sich wie Allylen verhält. — Das gechlorte Propylen erhält man leicht durch Eintröpfeln von Aceton in einen Fünffach-Chlorphosphor enthaltenden, anfangs gut abgekühlten, später gelinde zu erwärmenden Kolben. Das in einer erkälteten Vorlage aufgefangene Destillat enthält, neben gechlortem Propylen, etwas Aceton, Phosphoroxychlorür, Methylchloracetol, $C_3H_6Cl_2$, und Salzsäure. Es wird ein oder zweimal mit Wasser gewaschen und das aufschwimmende Product nach der Entfernung des Wassers mittelst einer Pipette durch Chlorcalcium getrocknet. Es kann unmittelbar zur Gewinnung des Allylens verwendet werden. Das im Kolben gebliebene Methylchloracetol wird zur Zersetzung des beigemengten Phosphoroxychlorürs in viel Wasser gegossen und nach dem Trocknen ebenfalls zur Gewinnung von Allylen verwendet.

Das nach dem Verfahren von Sawitsch aus Brompropylen (2) bereitete Allylen ist nach A. Oppenheim (3) sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich lös-

(1) Jahresber. f. 1861, 658. — (2) Die Darstellung des Brompropylens aus rohem Jodallyl ist nach Oppenheim nicht vortheilhafter, als das Durchleiten der Dämpfe von Oelsäure, Amylalkohol oder Petroleum durch eine glühende Röhre. Es bilden sich (stets jodhaltige) Bromverbindungen von dem Siedepunkt 40 bis 210°; der gröſsere, zwischen 120 und 180° siedende Theil dieser Bromverbindungen liefert durch Zersetzung mit alkoholischer Kalilösung gebromtes Propylen. — (3) Compt. rend. LVIII, 1047; Bull. soc. chim. [2] II, 6; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 124; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 425; J. pr. Chem. XCIV, 189; Chem. Centr. 1864, 854; Phil. Mag. [4] XXIX, 306.

Allylen.

lich in Wasser, weniger in concentrirter Kochsalzlösung, wie auch Friedel (vgl. oben) fand. Bringt man im Schatten Brom tropfenweise oder als Dampf in eine mit Allylen gefüllte Flasche, so bildet sich ein klares, durchsichtiges Gemenge zweier Bromverbindungen; im Sonnenlicht erzeugt sich unter Entwickelung von Bromwasserstoff eine schwarze, theilweise verkohlte Flüssigkeit. Die im Schatten entstehenden Verbindungen können durch Destillation im leeren Raum getrennt werden. Die eine, das *Zweifach-Bromallylen*, $\text{G}_3H_4Br_2$, ist eine farblose, süfslich schmeckende, die Augen stark reizende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 2,05 bei 0°. Sie siedet an der Luft ohne Zersetzung zwischen 126 und 138°, indem der gröfsere Theil bei 132° überdestillirt. Durch den Siedepunkt unterscheidet es sich sowohl von Reboul's Dibromglycid (Siedep. 151 bis 152°), als von Cahours' zweifach-gebromtem Propylen (Siedep. 120°). Es verbindet sich im Schatten mit Brom ohne Bildung von Bromwasserstoff. Das *Vierfach-Bromallylen*, $\text{G}_3H_4Br_4$, bildet das Hauptproduct der Einwirkung des Broms auf Allylen. Es ist eine farblose, campherartig riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 2,94 bei 0°. Es siedet an der Luft unter Entwickelung von Bromwasserstoff zwischen 225 und 230° und destillirt unter dem Druck von 1 Centimeter fast vollständig zwischen 110 und 130°. Quecksilber wirkt erst bei 130° darauf ein, indem es völlig verkohlt wird. Jod verbindet sich nur schwierig mit dem Allylen. In einer 1 Liter Allylen und 2 Aeq. Jod enthaltenden Flasche bildet sich nach 14 tägiger Einwirkung des Sonnenlichts oder beim Erwärmen auf 100° nur wenig (etwas mehr bei Anwendung einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff oder Jodkalium) *Zweifach-Jodallylen*, $\text{G}_3H_4J_2$. Dieses ist eine farblose, bei der Destillation zersetzbare Flüssigkeit, welche sich mit Brom unter Bildung von Vierfach-Bromallylen umsetzt.

Allylen.

Bei der Einwirkung einer Lösung von Jod in Aether auf Allylensilber, C_3H_3Ag, entsteht nach Liebermann (1) ein flüchtiges, unangenehm riechendes Oel von der Formel C_3H_3J, welches erst bei längerer Berührung mit Jod in die farb- und geruchlose, in Nadeln krystallisirende Verbindung $C_3H_3J_3$ übergeht. — Erhitzt man, nach einer weiteren vorläufigen Mittheilung desselben Chemikers (2), Tribromallyl (wie es durch Einwirkung von Brom auf Jodallyl erhalten wird) längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge, so liefert der dann abdestillirte Alkohol mit ammoniakalischer Silberlösung einen reichlichen weifsen Niederschlag, welchen Liebermann mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_2Ag\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ als die Silberverbindung eines neuen, durch Säuren daraus abscheidbaren Aethers, des *Propargyläthers* betrachtet. Bei der Destillation dieser Silberverbindung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium erhält man ein jodhaltiges Oel, $\left.\begin{matrix}C_3H_2J\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ und aus diesem durch Addition von Jod oder Brom die Verbindungen $\left.\begin{matrix}C_3H_2JJ_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}C_3H_2JBr_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Die entsprechenden Methylverbindungen lassen sich in analoger Weise darstellen.

Glycerylverbindungen. Trinitroglycerin.

Trinitroglycerin zerfällt nach E. J. Mills (3) beim Erwärmen mit wässeriger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,5) noch unter 90° nach der Gleichung $C_3H_5(NO_2)_3O_3 + 9HJ = C_3H_8O_3 + 3H_2O + 3NO + 9J$ in Glycerin und Stickoxyd.

Aether des Glycerins.

M. Alsberg (4) hat gezeigt, dafs die Aether des Glycerins, analog wie die Acetale (vgl. S. 485), durch Erhitzen von Acroleïn mit dem betreffenden Alkohol und

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 123; Chem. Centr. 1865, 62; Phil. Mag. [4] XXIX, 307. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 746. — (3) In der S. 422 angef. Abhandl. — (4) In der S. 485 angef. Abhandl.

Aether des Glycerins.

etwas Essigsäure erhalten werden können. *Triäthylglycerin*, $G_9H_{20}O_3 = G_3H_5(G_2H_5)_3O_3$, entsteht beim Erhitzen von 1 Vol. Acroleïn, 1 Vol. Alkohol und 0,5 Vol. Essigsäure als angenehm ätherisch riechende, in Wasser etwas lösliche Flüssigkeit von dem Siedepunkt 186° und dem spec. Gew. 0,8955 bei 15°. Derselbe Körper ist schon früher von Reboul und Lourenço (1) durch Behandlung von Diäthylchlorhydrin mit Natriumalkoholat dargestellt worden. Beim schwachen Erwärmen einer mit schwefligs. Gas gesättigten Mischung von Acroleïn und Alkohol entsteht ebenfalls etwas Triäthylglycerin, aber schon bei 100° treten braune, harzartige, wahrscheinlich aus der Einwirkung der schwefligen Säure auf das Acroleïn hervorgehende Producte auf. — *Trimethylglycerin*, $G_6H_{14}O_3 = G_3H_5(GH_3)_3O_3$, bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Vol. Acroleïn, 3 Vol. Methylalkohol und 0,5 Vol. Essigsäure auf 100° als angenehm ätherisch riechende, in Wasser ziemlich lösliche Flüssigkeit von dem Siedepunkt 148° und dem spec. Gew. 0,9483 bei 0°. — *Triamylglycerin*, $G_{18}H_{38}O_3 = G_3H_5(G_5H_{11})_3O_3$, scheint bei 12 stündigem Erhitzen von 1 Vol. Acroleïn, 3 Vol. Amylalkohol und 0,5 Vol. Essigsäure auf 110° zu entstehen. Es wird bei der Destillation zersetzt. Durch Erhitzen von Glycerin mit Alkohol und etwas Essigsäure wird kein Triäthylglycerin gebildet und eben so wenig läfst sich aus Trimethylglycerin durch Erhitzen mit Wasser auf 160° Glycerin regeneriren; es entsteht, statt des letzteren, etwas Acroleïn. — *Diäthylchlorhydrin* (salzs. Glycerindiäthyläther), $G_3H_4(G_2H_5)_2O_4$, HCl, bildet sich nach einer weiteren Mittheilung von Alsberg (2) beim Einleiten von salzs. Gas in eine Mischung von Acroleïn mit 2 Vol. absolutem Alkohol als schwere Oelschichte von süfslich ätherischem

(1) Jahresber. f. 1861, 674. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 407.

Geruch und dem spec. Gew. 1,03 bei 10°,5. Mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung erhitzt verwandelt es sich in Triäthylglycerin.

Butyl- und Butylenverbindungen. Pseudobutylalkohol.

A. Butlerow (1) hat gezeigt, dafs der früher (2) aus Chlorkohlenoxyd und Zinkmethyl erhaltene krystallinische Körper (vgl. S. 467) sich auch bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkmethyl bildet und dafs durch seine Zersetzung mit Wasser nicht ein Gemenge zweier Alkohole, sondern der tertiäre Pseudobutylalkohol (trimethylirter Methylalkohol) entsteht. Er bestätigt die Angabe von Freund (3) über die Bildung von Aceton bei der heftigen Einwirkung von reinem oder in Aether gelöstem Zinkmethyl auf Chloracetyl. Läfst man aber die Dämpfe beider Körper in einer Atmosphäre von Kohlensäure langsam zusammentreten, oder vermischt man zweckmäfsiger 1 Vol. Chloracetyl sehr allmälig bei 0° mit etwa 4 Vol. Zinkmethyl, so bilden sich nach einiger Zeit und ohne Bräunung der Flüssigkeit grofse wasserklare rhombische Prismen, von ähnlicher Form wie die des Arragonits, Schwerspaths oder Cölestins. Beim Trocknen im Kohlensäurestrom verlieren dieselben ihre Durchsichtigkeit. Die Analyse entspricht der Formel $C_6H_{15}Zn_2OCl$, also einer Verbindung von 1 Mol. Chloracetyl mit 2 Mol. Zinkmethyl. Dafs indessen die Krystalle nicht durch einfache Addition, sondern entsprechend der Gleichung:

$$CO, CH_3, Cl + 2\,[(CH_3)_2, Zn] = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3Zn'\end{matrix}\right\}O + (CH_3, Zn)'Cl$$

sich bildeten, erschliefst Butlerow aus ihrem Verhalten gegen Wasser, durch welches sie in Sumpfgas, Zinkoxyd, Chlorzink und in den tertiären Pseudobutylalkohol zerlegt werden:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3Zn\end{matrix}\right\}O + (CH_3, Zn)Cl + 4\,H_2O = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O + CH_4 + 2\left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + HCl.$$

(1) In der S. 460 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1868, 475. — (3) Jahresber. f. 1860, 313.

Dafs der bei dieser Reaction entstehende Alkohol der Formel des tertiären Pseudobutylalkohols, $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}[C(CH_3)_3]'\\H\end{matrix}\right\}O$, entspricht, ergab sich aus der Analyse des über Natrium rectificirten Alkohols, sowie des mittelst Phosphorsuperchlorids daraus dargestellten, bei 50 bis 51° siedenden Chlorürs, C_4H_9Cl. Der völlig von Wasser befreite Pseudobutylalkohol erstarrt schon bei gewöhnlicher Temperatur (20 bis 25°) zu grofsen durchsichtigen Krystallen, in nicht völlig getrocknetem Zustande bleibt ein Theil flüssig. — Auf Aceton wirkt das Zinkmethyl bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, beim Erwärmen rascher ein, unter Bildung einer weifsen amorphen Masse (wahrscheinlich Zinkoxydhydrat) und einer unangenehm riechenden, ölartigen Substanz, die ein Kohlenwasserstoff zu sein scheint.

Erythrit und Derivate.

V. de Luynes (1) hat Seine Untersuchungen über den Erythrit und die daraus hervorgehenden Körper nun ausführlich veröffentlicht. Bezüglich der von Ihm zur Darstellung des Erythrits befolgten Methode verweisen wir auf den Jahresber. f. 1863, 502; die früheren vorläufigen Angaben (2) über die Eigenschaften des Erythrits und der Butylenverbindungen sind des Zusammenhangs halber hier nochmals angeführt. Der Erythrit zeigt in hohem Grade die Erscheinung der Ueberschmelzung. Erhitzt man denselben bis nahe zum Siedepunkt, so bildet

(1) Ann. ch. phys. [4] II, 385; im Ausz. J. pharm. [3] XLVI, 421; vorläuf. Anzeigen, bezüglich der Reduction des Erythrits durch Jodwasserstoffsäure : Bull. soc. chim. [2] I, 11; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 108; bezüglich des jodwasserstoffs. Butylens und Butylenhydrats: Compt. rend. LVIII, 1089; Bull. soc. chim. [2] II, 3; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 274; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 480; Chem. Centr. 1864, 857; bezüglich des Erythrits als Bestandtheil der Flechtenstoffe : Compt. rend. LIX, 81; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 355; J. pr. Chem. XCIII, 254; Chem. Centr. 1864, 998. — (2) Jahresber. f. 1862, 479; f. 1863, 502, 504.

Erythrit und Derivate.

er ein dünnflüssiges, nach dem Erkalten klebriges Liquidum, welches bei gewöhnlicher Temperatur bisweilen von selbst, meist aber erst beim Schütteln unter beträchtlicher Wärmeentwickelung krystallisirt. Kalk löst sich in einer Auflösung von Erythrit reichlicher als in reinem Wasser; die Lösung gerinnt in der Wärme und ebenso fällt Alkohol eine Verbindung des Erythrits mit Kalk. In concentrirter wässeriger Lösung mit Platinschwarz in Berührung absorbirt der Erythrit so rasch Sauerstoff, dafs die Masse erglüht; Kalihydrat erzeugt bei 240° unter Wasserstoffentwickelung Oxalsäure und Essigsäure; Fünffach-Chlorphosphor oder Chlor unter Mitwirkung des Sonnenlichts Salzsäure und einen unkrystallisirbaren zähen Körper. Das Chlorhydrin des Erythrits, $C_8H_8Cl_2O_4$, wird durch etwa 100stündiges Erhitzen des Erythrits mit 12 bis 15 Th. concentrirter Salzsäure auf 100° in sehr starken Röhren und Verdunsten des Products über Kalikalk erhalten. Die durch Umkrystallisiren aus Aether unter Zusatz von etwas Thierkohle entfärbten Krystalle lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether; sie schmelzen bei 145° und verflüchtigen sich in weifsen, zu Krystallen sich verdichtenden Dämpfen. *Jodwasserstoffs. Butylen*, C_8H_8, HJ, erhält man am besten durch langsame Destillation von 30 Grm. vollkommen getrockneten (geschmolzenen) Erythrits mit 350 bis 400 Grm. rauchender Jodwasserstoffsäure von dem spec. Gew. 1,99 (1). Sowie die Flüssigkeit ins Sieden kommt, destillirt neben unzersetztem Jodwasserstoff das jodwasserstoffs. Butylen (etwa 50 Grm. betragend) über. Es wird nach dem Waschen mit Kalilauge und Wasser über Chlorcalcium getrocknet

(1) Diese durch Sättigen von Wasser mit Jodwasserstoff bei 0° erhaltene Säure entwickelt schon bei 40°, reichlicher bei 55° (wo das Thermometer eine zeitlang stationär bleibt) gasförmige Säure; von da an steigt die Temperatur rasch auf 126° und es destillirt wässerige Säure von dem spec. Gew. 1,70.

Erythrit und Derivate.

und rectificirt. Mit schwächerer Säure (von dem spec. Gew. 1,70 z. B.) erhält man ein grünliches, bei der Rectification sich theilweise zersetzendes Product, das am besten durch nochmalige Destillation mit Jodwasserstoffsäure zu reinigen ist. Auch wenn die erste Destillation zu rasch geschah, ist es zweckmäſsig, das gebildete Oel nochmals mit etwas Jodwasserstoffsäure zu destilliren. Setzt man dem Gemenge von Erythrit und Säure etwas rothen Phosphor zu, so ist die Reduction noch vollständiger und die Destillation leichter zu beendigen, da das abgeschiedene Jod ganz gelöst bleibt (1). Das jodwasserstoffs. Butylen ist (frisch bereitet) farblos und von angenehmem ätherartigem Geruch. Das spec. Gew. ist = 1,632 bei 0°, = 1,600 bei 20° und = 1,584 bei 30°. Die Ausdehnungscoëfficienten von 0 bis 90° (woraus sich die spec. Gew. 1,5997 bei 20° und 1,5836 bei 30° berechnen) sind :

0 bis 10°	0 bis 20°	0 bis 30°	0 bis 40°	0 bis 50°	0 bis 60°	0 bis 70°	0 bis 80°	0 bis 90°
0,009988	0,020816	0,030667	0,041658	0,053091	0,064904	0,076871	0,088495	0,101249

Der Siedepunkt liegt bei 118°; die Dampfdichte ist bei 202° = 6,597, bei 241° = 6,517 (berechnet = 6,327). Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und färbt sich am Licht wie in höherer Temperatur. Durch Chlor wird es zersetzt, indem unter Abscheidung von Jod eine aromatisch riechende, gegen 120° siedende Flüssigkeit (vielleicht Butylenchlorür $C_8H_8Cl_2$) entsteht.

(1) V. de Luynes und G. Salet (Bull. soc. chim. [2] I, 166) empfehlen überhaupt, bei Anwendung der Jodwasserstoffsäure als Reductionsmittel organischer Substanzen, der Säure etwas amorphen Phosphor zuzusetzen. Es sei in diesem Fall, sofern das abgeschiedene Jod wieder in Jodwasserstoff übergeht, eine weit geringere Menge Säure erforderlich; die Reduction erfolge vollständig und die Destillation biete keine Schwierigkeiten, da die Flüssigkeit nicht durch abgeschiedenes Jod verdickt werde. Schon Lautemann (Jahresber. f. 1862, 321) hat indessen auf diese Vortheile der gleichzeitigen Anwendung des Phosphors aufmerksam gemacht.

Erythrit und Derivate.

Brom bildet damit unter Entwickelung von Jod- und Bromwasserstoff *Butylenbromür*, $C_8H_8Br_2$, als nach der Rectification farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 158°. — *Butylen*, C_8H_8, erhält man durch Zersetzung von jodwasserstoffs. Butylen mit alkoholischer Kalilauge oder mit essigs. Silber, in welchem Fall auch essigs. Butylen entsteht. Man übergiefst in möglichst rasch zuzuschmelzenden starken Glasröhren das essigs. Silber mit dem gleichen Gewicht jodwasserstoffs. Butylen und kühlt dann nach Beendigung der sogleich eintretenden heftigen Reaction die Röhren in einem Gemenge von Salz und Eis ab. Oeffnet man nun die Röhren, so entweicht schon bei der Wärme der Hand, zuletzt bei 40 bis 50°, alles Butylen, das entweder als Gas aufgefangen, oder in einer gut erkälteten U-Röhre verdichtet wird. Das Butylen ist bei gewöhnlicher Temperatur ein entschieden lauchartig riechendes, nicht in Wasser, aber in Alkohol und noch leichter in Aether lösliches Gas, welches mit rother, blaugesäumter Flamme brennt. Die ätherische Lösung entwickelt das Gas wieder beim Verdünnen mit Alkohol, dann mit Wasser, unter lebhaftem Aufbrausen. In der Kälte verdichtet bildet es eine bewegliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei + 3° liegt und welche in einem Gemenge von Aether und fester Kohlensäure zu einer weifsen krystallinischen, beim Herausnehmen aus der Kältemischung sogleich wieder flüssig werdenden Masse erstarrt. Es löst sich reichlich in Eisessig und vollständig in concentrirter Schwefelsäure zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser ein obenaufschwimmendes, angenehm riechendes Oel abscheidet. Bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure absorbirt das Butylen rasch unter Bildung von jodwasserstoffs. Butylen, identisch in allen seinen Eigenschaften mit dem unmittelbar aus Erythrit erhaltenen. Durch wässerige Kalilauge wird das jodwasserstoffs. Butylen gar nicht, durch Natrium nur langsam und durch rauchende Salpetersäure sehr heftig

Erythrit und Derivate.

unter Bildung eines die Augen angreifenden Körpers zersetzt. — *Essigs. Butylen*, $C_{12}H_{12}O_4$, bleibt bei der Gewinnung des Butylens neben Jodsilber in den Röhren zurück und wird, nach dem Abdestilliren, durch Waschen mit schwasch alkalischem Wasser und Trocknen über Chlorcalcium rein erhalten. Es ist farblos, siedet bei 111 bis 113° und riecht stark, angenehm aromatisch, aber nicht fruchtähnlich, wie das essigs. Butyl. Das bei derselben Temperatur wie das jodwasserstoffs. Butylen siedende Butyljodür wirkt erst in der Wärme auf essigs. Silber ein, in dem kein Butylen, sondern essigs. Butyl entsteht. — *Butylenhydrat*, $C_8H_{10}O_2$, bildet sich, neben Butylen und geringen Mengen kohlenstoffreicherer Körper, bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf jodwasserstoffs. Butylen und wird am zweckmäfsigsten aus essigs. Butylen dargestellt. Man erhitzt dieses mit concentrirter Kalilauge 30 Stunden lang auf 100° und unterwirft das theils obenaufschwimmende, theils im Kali gelöste und über kohlens. Kali getrocknete Butylenhydrat der Rectification, zuletzt über ein Stückchen Natrium. Es ist eine farblose Flüssigkeit von starkem Geruch, brennendem Geschmack, dem spec. Gew. 0,85 bei 0° und dem Siedepunkt 96 bis 98°. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether, löst sich auch merklich in Wasser und wird durch kohlens. Kali aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Es löst Chlorcalcium auf und absorbirt Jodwasserstoff unter Bildung von jodwasserstoffs. Butylen, welches wie das aus Erythrit erhaltene mit essigs. Silber in Butylen und essigs. Butylen zerfällt. Mit Brom bildet das Butylenhydrat eine schwere, die Augen stark angreifende Flüssigkeit, deren Siedepunkt von 110 auf 158° steigt. Bei 4- bis 5 stündigem Erhitzen auf 250° zerfällt das Butylenhydrat zum gröfseren Theil in Wasser und in Butylen. Luynes betrachtet, wie früher schon Berthelot, das Erythrin (oder die Erythrinsäure) als zweifach-orsellins. Erythrit, sowie das aus

Erythrit und Derivate. Erythrin mittelst Barytwasser (neben orsellins. Baryt) entstehende Pikroerythrin als einfach-orsellins. Erythrit :

Erythrin		Erythrit		Orsellinsäure		
$C_{40}H_{22}O_{20}$	=	$C_8H_{10}O_8$	+	$2\,C_{16}H_8O_8$	—	4 HO.
Pikroerythrin						
$C_{24}H_{16}O_{14}$	=	$C_8H_{10}O_8$	+	$C_{16}H_8O_8$	—	2 HO.

Es erklärt sich hieraus die Spaltung des Erythrins durch Basen (und unter erhöhtem Druck auch durch Wasser) in Erythrit und in Orsellinsäure, welche letztere sehr leicht in Orcin und in Kohlensäure zerfällt. Bezüglich der Angabe von Stenhouse (1), dafs der Lecanorsäureäthyläther (aber nicht die entsprechende Methylverbindung) neben Orcin auch Erythrit liefere, hebt Luynes hervor, dafs dies im Widerspruch mit den Reactionen des Erythrits und der Lecanorsäure stehe. Die Bestandtheile der Orseilleflechten enthalten nämlich entweder Erythrin, das mit Basen in Erythrit, Orcin und Kohlensäure zerfällt, oder Lecanorsäure (Orsellinsäure), die nur Orcin und Kohlensäure giebt. Das Erythrin liefert bei der Behandlung mit Kalk Orcin und Erythrit in constanten, der Formel $C_{40}H_{22}O_{20}$ entsprechenden Verhältnissen und mit concentrirter Jodwasserstoffsäure neben anderen Producten auch jodwasserstoffs. Butylen, während sich andererseits mit der aus *Lecanora tartarea*, *Variolaria* u. s. w. bereiteten Lecanorsäure weder Erythrit, noch jodwasserstoffs. Butylen erhalten läfst.

Amyl- und Amylenverbindungen. Amylalkohol. A. Wurtz (2) überzeugte sich, dafs das durch trockene Destillation von valerians. Baryt erhaltene Valeral, $C_5H_{10}O$ (Siedepunkt 108 bis 110°), bei 15 tägiger Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser theilweise in eine Flüssigkeit übergeht, welche alle Eigenschaften des gewöhnlichen Amylalkohols (und nicht des Amylenhydrats) besitzt.

(1) Jahresber. f. 1868, 558. — (2) Ann. ch. phys. [4] II, 441; Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 301.

Amylenhydrat.

Das Amylenhydrat erhitzt sich, nach A. Wurtz (1), von selbst mit einer Lösung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure und liefert bei der Destillation (neben Kohlensäure, Essigsäure und wahrscheinlich Propionsäure) eine ölartige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, welche sich zum Theil in zweifach-schwefligs. Natron löst. Der lösliche Theil enthält neben gewöhnlichem Aceton noch andere höhere Acetone; der unlösliche Theil liefert durch fractionirte Destillation etwas Amylen, Butylenhydrat (Siedep. 93 bis 98°) und unverändertes Amylenhydrat. Essigsäure und Aceton sind die Hauptproducte und diese bilden sich auch bei gleicher Behandlung aus Amylen. Im Einklang hiermit steht die von Wanklyn und Erlenmeyer (2) beobachtete Bildung von Buttersäure und dem acetonartigen Körper $\mathrm{C_6H_{12}O}$ bei der Oxydation des Hexylenhydrats. Die Isomerie des Amylenhydrats und des Amylalkohols versinnlicht Wurtz durch die Formeln:

Amylalkohol	Amylenhydrat
$\mathrm{C_5H_{11} \cdot OH}$ oder $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_5H_{11}} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$	$\mathrm{C_5H_{10} \cdot H(OH)}$ oder $\left.\begin{matrix}\mathrm{[(C_5H_{10})''H]'} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$

welche andeuten, dafs ein Wasserstoffatom in dem Radical des Amylenhydrats weniger fest gebunden ist, als in dem des Amylalkohols.

H. Kolbe (3) hat das Verhalten des Amylenhydrats gegen Oxydationsmittel ebenfalls untersucht, um die Frage zu entscheiden, ob dasselbe den primären oder secundären Alkoholen (vgl. S. 459) angehöre. Zur Darstellung des Amylenhydrats wurde reines Amylen mit dem gleichen Vol. rauchender Jodwasserstoffsäure einige Stunden auf 130° erhitzt, der zwischen 125 und 132° siedende Theil des Products mit in Wasser vertheiltem Silberoxyd geschüttelt und das Ganze der Destillation unterworfen.

(1) Compt. rend. LVIII, 971; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 182; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 417; J. pr. Chem. XCII, 421; Chem. Centr. 1864, 885. — (2) Jahresber. f. 1863, 522. — (3) In der S. 459 angef. Abhandl.

Amylenhydrat.

Durch wiederholte Rectification des ölartigen, durch Sättigen der wässerigen Flüssigkeit mit Kochsalz vollständiger abgeschiedenen Destillats erhält man das bei 108⁰ siedende Amylenhydrat mit den von Wurtz angegebenen Eigenschaften. Läſst man dasselbe in eine mit 3 Th. Schwefelsäure gemischte, heiſse, wässerige Lösung von 2 Th. zweifach-chroms. Kali einflieſsen, so destillirt, neben Essigsäure, ein nicht mit saurem schwefligs. Alkali verbindbares, obstartig riechendes Oel über, dessen Zusammensetzung einer Mischung von Amylenhydrat und Valeral entspricht und von welchem Kolbe vermuthet, daſs es statt des Valerals ein diesem letzteren isomeres Aceton enthalte. Er betrachtet demgemäſs und unter Berücksichtigung des Siedepunkts (der von dem des Aethylalkohols um 3 mal 10⁰ differirt, analog wie der Siedepunkt des Methylanilins um 10⁰ höher ist als der des Anilins) das Amylenhydrat als einen secundären Alkohol, das aus Amylalkohol mittelst Chlorzink entstehende Amylen als Propyläthylen und das Oxydationsproduct des Amylenhydrats als Propylmethylaceton mit nachstehenden Formeln :

Amylenhydrat (Propyl-Methyl-Carbinol)	Amylen (Propyl-Aethylen)	Propyl-Methyl-Aceton
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}C_2O\ .\ HO$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}C_2$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}C_2O_2.$

Das Propylmethylaceton liefert als weitere Oxydationsproducte Essigsäure und Kohlensäure. Die Siedepunkte und die Oxydationsproducte des Hexylalkohols und des aus Ricinusöl entstehenden Caprylalkohols sprechen ebenfalls für die Ansicht, daſs beide als secundäre Alkohole zu betrachten sind :

Hexylalkohol (Aethyl-Propyl-Carbinol)	Caprylalkohol (Methyl-Caproyl-Carbinol)
$\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O\ .\ HO$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O\ .\ HO.$

Amylglycol.

Wasserstoffsuperoxyd wirkt nach L. Carius (1) in möglichst concentrirter salzs. Lösung ziemlich leicht auf Amylen ein. Letzteres verschwindet nach und nach, indem der Geruch von Amylenchlorhydrat auftritt. Durch Schütteln der Flüssigkeit mit Aether, Verdampfen der Aetherlösung und Behandeln des Rückstandes mit Silberoxyd erhält man ein dickflüssiges, bitter schmeckendes Liquidum (Amylglycol), welches durch Einwirkung von Halbchlorschwefel (2) wieder in Amylenchlorhydrat verwandelt wird.

Amylschweflige Säure.

Nach A. Engelhardt (3) erhält man die sehr beständige amylschweflige Säure durch Behandeln von Amylmercaptan mit Salpetersäure und Verdampfen der von einem schweren Oel getrennten wässerigen Lösung. Das Natronsalz krystallisirt aus Alkohol in weifsen Blättchen, das Barytsalz entspricht, bei 130° getrocknet, der Formel $\mathrm{\Theta_5H_{11}BaS\Theta_3}$. Durch Destillation des Natronsalzes mit überschüssigem Phosphoroxychlorid erhält man eine über 120° siedende, nicht ohne Zersetzung destillirbare Chlorverbindung, welche beim Kochen mit kohlens. Natron unter Bildung von Chlornatrium und amylschwefligs. Natron zerfällt. Beim Einleiten von schwefliger Säure in mit Kalium gesättigten Amylalkohol bildet sich keine amylschweflige Säure, sofern das Product mit Wasser wieder in Amylalkohol und schwefligs. Kali übergeht.

Valerylen.

E. Reboul (4) hat das *Valerylen*, $C_{10}H_8$, durch mehrstündiges Erhitzen von Bromamylen mit concentrirter alkoholischer Kalilösung auf 140° dargestellt. Die aus dem

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 167; Ann. ch. phys. [4] I, 492; Bull. soc. chim. [2] I, 368; Chem. Centr. 1864, 670. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 426. — (3) Aus N. Sokoloff's und A. Engelhardt's chem. Journ. (1859) I, 385 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 46. — (4) Compt. rend. LVIII, 214; Bull. soc. chim. [2] I, 463; Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 238; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 102; J. pr. Chem. XCII, 314; Chem. Centr. 1864, 348; Phil. Mag. [4] XXVII, 501.

Valerylen. Product der Einwirkung durch Wasser abgeschiedene Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen und der bei 44 bis 46° übergehende Antheil für sich aufgefangen. Das Valerylen ist ein farbloses, sehr leicht bewegliches, auf Wasser (in dem es kaum löslich ist) schwimmendes Liquidum. Es riecht durchdringend nach Knoblauch, siedet bei 44 bis 46° unter einem Druck von 0,745 M. und hat die Dampfdichte 2,354 (gef. 2,356). Von ammoniakalischem Kupferchlorür wird es nicht absorbirt. — In einer weiteren Mittheilung beschreibt Reboul (1) die Verbindungen des Valerylens mit Brom und mit Bromwasserstoff. Schüttelt man Valerylen mit concentrirter wässeriger Bromwasserstoffsäure, so bildet sich unter Erwärmung ein rothes schweres Oel, welches nach dem Waschen mit alkalischem Wasser durch fractionirte Destillation zwei Verbindungen liefert, nämlich :

Einfach-bromwasserstoffs. Valerylen	Zweifach-bromwasserstoffs. Valerylen
$C_{10}H_8$, HBr Siedep. 112°	$C_{10}H_8$, 2 HBr Siedep. 170-175°.

Ersteres ist das Hauptproduct; es unterscheidet sich von dem isomeren, bei 115° siedenden Monobromamylen, $C_{10}H_9Br$, wesentlich darin, daſs es mit Brom eine *flüssige* Verbindung $C_{10}H_8$, HBr, Br_2 bildet, während aus Monobromamylen der krystallisirbare Körper $C_{10}H_9Br$, Br_2 entsteht. Versetzt man in einer Kältemischung befindliches Valerylen tropfenweise mit Brom und dann vor dem Eintreten der rothen Färbung abwechselnd mit neuen Mengen von Valerylen und Brom, so bildet sich ein schweres Oel, welches zwei flüssige Bromverbindungen, $C_{10}H_8Br_2$ und $C_{10}H_8Br_4$, in wechselnder Menge enthält. Unterbricht man den Bromzusatz, so wie keine augenblickliche Entfärbung mehr eintritt, so herrscht das Dibromür vor, andernfalls

(1) Compt. rend. LVIII, 974; Bull. soc. chim. [2] II, 208; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 117; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 420; Chem. Centr. 1864, 851.

Valerylen.

entsteht bei genügender Dauer der Einwirkung nur Tetrabromür, indem sich durch secundäre Bromwirkung gleichzeitig etwas Bromwasserstoff entwickelt. Im Sonnenlicht bildet sich das Tetrabromür schon in 1 bis 2 Stunden neben einer krystallinischen Verbindung $C_{10}H_7Br, Br_4$ (a). Das *Valerylentetrabromür*, $C_{10}H_8Br_4$, ist ein dickes, sehr schweres, selbst bei — 10° nicht erstarrendes Liquidum; es ist isomer mit dem (wahrscheinlich festen) zweifach-gebromten Amylenbromür, $C_{10}H_8Br_2, Br_2$. Das *Valerylendibromür*, $C_{10}H_8Br_2$, wird durch Destillation des oben erwähnten Gemenges und Auffangen des unter 200° übergehenden Theils erhalten. Es siedet bei 166 bis 172° und verbindet sich mit Brom rasch zu Tetrabromür, aus welchem sich, jedoch nur im Sonnenlicht, Krystalle einer Verbindung $C_{10}H_7Br, Br_4$ (b) absetzen, die verschieden sind von dem isomeren Körper (a), sowohl in der Form, wie in dem Verhalten in der Wärme und der Löslichkeit in Aether. Reboul nimmt hiernach an, dafs zwei isomere Tetrabromüre des Valerylens, $C_{10}H_8, Br_4$ und $C_{10}H_8, Br_2, Br_2$ und von jedem auch ein entsprechendes Substitutionsproduct existiren. Das Diallyl von Wurtz sei wahrscheinlich dem Valerylen homolog.

Bei der Rectification einer gröfseren Menge von rohem Monobromamylen erhält man, nach Reboul (1), unterhalb 130° die reine Verbindung $C_{10}H_9Br$, während zwischen 170 und 195° ein Product übergeht, welches durch 10 Minuten langes Kochen mit concentrirter alkoholischer Kalilauge und Ausfällen mit Wasser ein bromhaltiges Oel liefert, von dem spec. Gew. 1,23 bei 19°, dem Siedep. 177 bis 180° und der Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Dieses Oel entsteht aus einer kleinen Menge Monobromamylen-

(1) Compt. rend. LVIII, 1058; Bull. soc. chim. [2] II, 202; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 84; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 368; Chem. Centr. 1864, 850; J. pr. Chem. XCIV, 446.

Valerylen. bromür, $C_{10}H_9Br, Br_2$, von welchem ein Theil bei der Einwirkung der alkoholischen Kalilösung unter Abgabe von Bromwasserstoff zuerst in zweifach-gebromtes Amylen, $C_{10}H_8Br_2$, und letzteres dann nach der Gleichung :

$$C_{10}H_8Br_2 + C_4H_5KO_2 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + KBr$$

in die obige Aethylverbindung übergeht. Ein anderer Theil des Monobromamylenbromürs verwandelt sich dabei, unter Verlust von 2 At. Brom, in Monobromamylen, während aus dem Amylenbromür auch etwas Amylen und Valerylen entsteht. Vermischt man die abgekühlte Aethylverbindung tropfenweise mit Brom, so entsteht ein schweres Liquidum von der Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, identisch oder isomer mit dem noch unbekannten Tribromamyläthyläther. Mit alkoholischer Kalilauge auf 150 bis 160° erhitzt, verliert die Aethylverbindung $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Bromwasserstoff, unter Bildung des neuen gemischten Aethers $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Derselbe riecht süfs ätherartig, siedet bei 125 bis 130° und verbindet sich unter Wärmeentwickelung mit concentrirten Wasserstoffsäuren, so wie mit Brom und Jod. Die Bildung dieses Körpers scheint darzuthun, dafs der Aether $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ mit dem noch unbekannten Bromhydrin des Valerylenglycols, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2, Br$, isomer ist.

Hexylverbindungen. J. A. Wanklyn und E. Erlenmeyer (1) haben, an die früheren Mittheilungen (2) anschliefsend, einige weitere Beobachtungen über β Hexylverbindungen veröffentlicht. Wendet man bei der Darstellung des βHexyljodürs aus Mannit neben Jodwasserstoffsäure gleichzeitig Phosphor an, der auf das bei der Reaction freigewordene Jod einwirkt, so lassen sich 90 pC. der theoretischen Menge

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 190. — (2) Jahresber. f. 1863, 518.

Hexylverbindungen.

an Jodür gewinnen. Wie schon früher erwähnt, zerfällt das β Hexyljodür bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung der Hauptmasse nach entsprechend der Gleichung: $C_6H_{13}J = C_6H_{12} + HJ$. Bei einem Versuch wurden an Hexylen 75 pC. der theoretischen Menge erhalten; gleichzeitig scheint dabei etwas β Hexylalkohol zu entstehen. *β Hexylchlorür*, $C_6H_{13}Cl$, erhält man durch Sättigen des β Hexylalkohols mit trockenem salzs. Gas und Erhitzen auf 100°, wo sich nach einiger Zeit das Chlorür als ölige Schicht abscheidet, die der nochmaligen Behandlung mit salzs. Gas bei 100° zu unterwerfen ist. Es entsteht dabei kein Hexylen. Das β Hexylchlorür siedet zwischen 120 und 130°. *β Essigs. Hexyl*, $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$, entsteht bei der Destillation einer Mischung von 1 Vol. β Hexylschwefelsäure (aus Hexylen und Schwefelsäure bereitet) und 8 bis 10 Vol. Eisessig. Es siedet zwischen 155 und 157° unter dem Druck von 0,787 M.; das spec. Gew. ist bei 0° = 0,8778, bei 50° = 0,8310; der Expansionscoëfficient für 50° demnach = 0,0563. Es ist unlöslich in Wasser, riecht nicht wie andere zusammengesetzte Aether der Essigsäure und bleibt selbst bei 12 stündigem Erhitzen auf 200° unzersetzt. Mit alkoholischer Kalilösung zerfällt es bei 100° ohne Bildung von Hexylen in essigs. Kali und β Hexylalkohol. *β Hexylnatriumalkoholat*, $C_6H_{13}Na\Theta$, wie es durch Behandlung des Alkohols mit Natrium entsteht, bildet mit β essigs. Hexyl eine durch Wasser wieder in β Hexylalkohol und essigs. Natron zerfallende Doppelverbindung. *β Hexylmercaptan*, $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\end{matrix}\right\}S$, bildet sich, als einziges Product der Reaction, durch Einwirkung von β Hexyljodür auf eine alkoholische Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium. Es siedet unter 0,760 M. Druck bei etwa 142°, hat das spec. Gew. 0,8856 bei 0° und verbindet sich leicht mit Quecksilberoxyd so wie mit festem oder wässerigem Kali; letztere Verbindung wird bei 100° wieder zer-

setzt. Natrium erzeugt mit dem β Hexylmercaptan unter Wasserstoffentwickelung eine feste weiſse Verbindung; das *β Hexylquecksilbermercaptid* ist flüssig, unlöslich in Wasser und in Alkohol, löslich in Aether und von dem spec. Gew. 1,6502 bei 0°.

Hexoylen. Nach E. Caventou (1) zersetzt sich Hexylenbromür, $G_6H_{12}Br_2$ (aus dem Hexylwasserstoff des amerikanischen Steinöls dargestellt), mit alkoholischer Kalilösung unter Bildung von gebromtem Hexylen, $G_6H_{11}Br$. Dieses ist eine bernsteingelbe, zwischen 135 und 140° siedende Flüssigkeit, welche sich bei vorsichtigem Mischen und guter Abkühlung mit Brom zu Monobromhexylenbromür, $G_6H_{11}Br, Br_2$, verbindet. Letzteres ist, nach dem Entfärben durch Schütteln mit schwacher Kalilauge, eine schwere, an der Luft rasch braun werdende, im leeren Raum zwischen 125 und 135° siedende Flüssigkeit. Durch concentrirte alkoholische Kalilauge wird dasselbe unter Abscheidung von Bromkalium sehr heftig angegriffen; bei der Rectification erhält man dann eine im leeren Raum zwischen 45 und 80° übergehende Flüssigkeit, die wahrscheinlich die Verbindungen G_6H_9Br und $G_6H_{10}Br_2$ enthält. Erhitzt man das gebromte Hexylen, $G_6H_{11}Br$, mit alkoholischer Kalilauge im verschlossenen Gefäſs auf 140 bis 160°, so verwandelt es sich, unter Verlust von Bromwasserstoff, in einen neuen, dem Acetylen homologen und mit dem Diallyl isomeren Kohlenwasserstoff G_6H_{10}. Caventou nennt denselben *Hexoylen*. Er ist farblos, leichter als Wasser, siedet zwischen 80 und 85° und hat die Dampfdichte 2,8372 (gef. 2,7938).

Diallylverbindungen. In einer ausführlichen Abhandlung „über die Isomerie bei den Alkoholen und Glycolen" hat A. Wurtz (2), an-

(1) Compt. rend. LIX, 449; Instit. 1864, 292; Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 125; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 669; J. pr. Chem. XCIII, 125; Chem. Centr. 1865, 303. — (2) Ann. ch. phys. [4] III, 129; Bull. soc. chim. [2] II, 161; vorläuf. Anzeige bezüglich des Diallyldihydrats :

Diallylverbindungen.

schliefsend an Seine schon im Jahresber. f. 1863, 512 und 516 angeführten Untersuchungen über die Bildung und die Eigenschaften des Amylenhydrats und Biamylenhydrats, eine Reihe von Körpern beschrieben, welche aus dem durch Einwirkung von Natrium auf Jodallyl entstehenden *Diallyl*, $\mathrm{G_6H_{10}} = 2\,\mathrm{G_3H_5}$ (1), hervorgehen. Das Diallyl wird (nach Leclanché) am zweckmäfsigsten durch Behandlung von Jodallyl mit einer gepulverten Legirung von 2 Th. Zinn und 1 Th. Natrium erhalten. Die schon in der Kälte beginnende Einwirkung wird schliefslich durch Erwärmen unterstützt, und der gebildete, einige Zeit mit Natrium erhitzte Kohlenwasserstoff der Rectification unterworfen. Erhitzt man das Diallyl in einem starken zugeschmolzenen Kolben 5 bis 6 Stunden lang mit überschüssiger, sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure, so bildet sich *zweifach-jodwasserstoffs. Diallyl*, $\mathrm{G_6H_{10}}, 2\,\mathrm{HJ}$, welches durch Waschen mit alkalischem Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Erhitzen im leeren Raum auf 130 bis 140° (wobei etwas einfach-jodwasserstoffs. Diallyl übergeht) rein erhalten wird. Es ist eine durchsichtige, bernsteingelbe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von dem spec. Gew. 2,024 bei 0°. Beim Erhitzen für sich entwickelt sie Dämpfe von Jod; bei der Behandlung mit Natrium oder besser mit natriumreichem Zinnnatrium verwandelt sich ein Theil, nach der Gleichung $\mathrm{G_6H_{10}}, \mathrm{H_2J_2}$

Compt. rend. LVIII, 460; Instit. 1864, 82; Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 344; J. pr. Chem. XCII, 425; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 216; Chem. Centr. 1864, 317; bezüglich der Diallylverbindungen: Compt. rend. LVIII, 904; Instit. 1864, 164; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 67; J. pr. Chem. XCII, 425; Chem. Centr. 1864, 888; Phil. Mag. [4] XXIX, 312; bezüglich der Umwandlung des Diallyls in Hexylen: Compt. rend. LVIII, 1087; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 306; J. pr. Chem. XCII, 425; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 427; Chem. Centr. 1864, 888; bezüglich des Hexylglycols: Compt. rend. LIX, 76; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 217; J. pr. Chem. XCIII, 181; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 496; Chem. Centr. 1864, 889. — (1) Jahresber. f. 1856, 590.

Diallylverbindungen.

$+ Na_2 = 2 NaJ + C_6H_{12}$ in *Hexylen* (Siedepunkt 68 bis 70°, spec. Gew. 0,6937 bei 0°, Dampfdichte gefunden 2,989, berechnet 2,908); ein anderer Theil geht nach der Gleichung:

$$2(C_6H_{10}, H_2J_2) + Na_2 = 2(C_6H_{10}, HJ) + 2 NaJ + H_2$$

in einfach-jodwasserstoffs. Diallyl über und aus diesem bilden sich noch ein oder mehrere Kohlenwasserstoffe von höherem Siedepunkt, darunter der zwischen 190 und 200° siedende $C_{12}H_{22}$, dessen Bildung der Gleichung: $2(C_6H_{10}, HJ) + 2 Na = 2 NaJ + C_{12}H_{22}$ entspricht. In Berührung mit alkoholischer Kalilauge zersetzt sich das zweifach-jodwasserstoffs. Diallyl sogleich unter Bildung von Jodkalium, von Diallyl und einfach-jodwasserstoffs. Diallyl, welche letztere bei der Destillation mit Wasser übergehen:

$$C_6H_{10}, H_2J_2 + KHO = H_2O + KJ + C_6H_{10}, HJ$$
$$C_6H_{10}, H_2J_2 + 2 KHO = 2 H_2O + 2 KJ + C_6H_{10}.$$

Zweifach-chlorwasserstoffs. Diallyl, C_6H_{10}, H_2Cl_2, entsteht, neben einfach-chlorwasserstoffs. Diallyl, beim 6- bis 8 stündigen Erhitzen des Diallyls mit sehr concentrirter Salzsäure. Bei der fractionirten Destillation des Products geht bei 130 bis 140° die einfachsaure, bei 170 bis 180° die zweifachsaure Verbindung über. Letztere ist eine farblose, schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich auch beim Erhitzen von Diallylmonohydrat oder -dihydrat mit concentrirter Salzsäure bildet. *Zweifach-essigs. Diallyl,* $\left.\begin{matrix}C_6H_{10}, H_2\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2$ oder $C_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\((C_2H_3O_2)_2\end{matrix}\right.$, bildet sich, neben Diallyl, Essigsäure und einfach-essigs. Diallyl (siehe dieses) bei Behandlung von fein zerriebenem, in Aether vertheiltem essigs. Silber mit der äquivalenten Menge von zweifach-jodwasserstoffs. Silber in der Kälte. Nach 24 Stunden unterwirft man die vom Jodsilber abfiltrirte ätherische Lösung der Destillation, wo zuerst Aether und etwas regenerirtes Diallyl, dann bei 110 bis 180° Essigsäure und einfach-essigs. Diallyl und zuletzt oberhalb 200° zweifach-

Diallylverbindungen.

essigs. Diallyl übergeht, welches durch fractionirte Destillation, unter Auffangung des zwischen 220 und 230° siedenden Theils, gereinigt wird. Es ist ein dickes, farbloses, nur wenig aromatisch riechendes, in Wasser unlösliches Liquidum von dem spec. Gew. 1,009 bei 0° und dem Siedepunkt 225 bis 230°. *Diallyldihydrat* (Pseudohexylglycol), $G_6H_{14}\Theta_2 = G_6H_{10}\left\{\begin{matrix}H_2\\(H\Theta)_2\end{matrix}\right.$ oder $G_6H_{10}, \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, erhält man durch Behandlung des Gemenges von einfach- und zweifach-essigs. Diallyl mit einer zur Zersetzung gerade ausreichenden Menge von frisch geglühtem und gepulvertem Kalihydrat. Man vermischt die Flüssigkeit zuerst mit halb so viel Kalihydrat als zur Verseifung des zweifach-essigs. Diallyls erforderlich wäre und destillirt dann das kurze Zeit erhitzte, innige Gemenge im Oelbad bis zu 300°. Das Destillat wird rectificirt und der oberhalb 180° siedende (rückständige) Theil noch zweimal vorsichtig mit Kalihydrat behandelt, bis jedesmal deutlich alkalische Reaction eintritt, und das Product rectificirt, wo das Pseudohexylglycol zwischen 210 und 220° übergeht. Es ist ein farbloser dicker Syrup von dem spec. Gew. 0,9638 bei 0°, der sich so beträchtlich ausdehnt, dafs sein spec. Gew. bei 65° (bezogen auf Wasser von 0°) = 0,9202 ist. Es siedet zwischen 212 und 215°, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und zersetzt sich noch nicht bei der Siedehitze des Quecksilbers. Es erwärmt sich mit salzs. Gas ohne Bildung eines neuen Products; erhitzt man es aber in verschlossenem Gefäfse mit sehr concentrirter wässeriger Salzsäure, so scheidet sich zweifach-chlorwasserstoffs. Diallyl ab :

$$G_6H_{10}, H_2(H\Theta)_2 + 2\,HCl = G_6H_{10}, H_2Cl_2 + 2\,H_2\Theta.$$

Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure entsteht in derselben Weise zweifach-jodwasserstoffs. Diallyl. — *Einfach-jodwasserstoffs. Diallyl*, G_6H_{10}, HJ, bildet sich (neben dem letztgenannten) bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diallyl, und zwar in um so gröfserer Menge,

Diallylverbindungen.

je weniger Säure angewendet wird. Das Product wird im leeren Raum bei 130° destillirt (wo das zweifach-jodwasserstoffs. Diallyl im Rückstand bleibt) und das einfach-jodwasserstoffs. Diallyl von dem mit übergegangenen Diallyl durch wiederholte Rectification getrennt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,497 bei 0° und dem Siedepunkt 164 bis 165°. Bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd zerfällt es in Jodsilber und in eine ölartige, zwischen 60 und 180° siedende Flüssigkeit, aus welcher sich 1) Diallyl (gemengt mit Hexylen); 2) eine Flüssigkeit von dem Siedepunkt 130 bis 140° und der Formel $C_6H_{12}O$ (also wahrscheinlich identisch mit dem unten erwähnten Pseudohexylalkohol), und 3) eine bei 180° siedende Flüssigkeit (wahrscheinlich der Aether des Pseudohexylalkohols) erhalten läfst. Die Bildung dieser Körper entspräche den Gleichungen:

$$1.\quad C_6H_{11}J + AgHO = C_6H_{10} + H_2O + AgJ$$
$$2.\quad C_6H_{11}J + AgHO = C_6H_{12}O + AgJ$$
$$3.\quad 2\,C_6H_{11}J + Ag_2O = (C_6H_{11})_2O + 2\,AgJ.$$

Das neben der zweifachs. Verbindung bei der Einwirkung von Salzsäure auf Diallyl entstehende *einfach-chlorwasserstoffs. Diallyl*, C_6H_{10}, HCl, riecht schwach aromatisch, sinkt in Wasser unter und siedet zwischen 130 und 140° (vgl. S. 512). *Einfach-essigs. Diallyl*, C_6H_{10}, H, C_2H_3O, O, bildet sich, wie oben erwähnt, bei der Einwirkung von zweifach-jodwasserstoffs. Diallyl auf essigs. Silber und wird aus dem zwischen 110 und 118° siedenden Theil des Products durch Waschen mit kohlens. Natron und Rectification rein erhalten. Es ist eine farblose, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von dem Siedepunkt 150 bis 160° und dem spec. Gew. 0,912 bei 0°. Von siedender Kalilauge wird es nur langsam zersetzt und ebenso läfst es sich durch Erhitzen mit Essigsäure auf 140° nicht in zweifach-essigs. Diallyl überführen. Als *Pseudodiallylalkohol* bezeichnet Wurtz den durch Behandlung des oben erwähnten einfach-essigs. Diallyls mit festem Aetz-

Diallylverbindungen.

kali erhaltenen, dem Diallylmonohydrat isomeren und auch neben diesem entstehenden Alkohol, $C_6H_{12}O$. Er ist eine aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von dem Siedepunkt gegen 140° und dem spec. Gew. 0,8604 bis 0,8625 bei 0°. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure verwandelt er sich bei 100° in zweifach-jodwasserstoffs. Diallyl. *Diallylmonohydrat* (Pseudohexylalkohol), C_6H_{10}, H_2O, bildet sich als Hauptproduct bei der Behandlung von zweifach-jodwasserstoffs. Diallyl mit feuchtem Silberoxyd. Nach beendigter Einwirkung erhält man durch Destillation: 1) regenerirtes Diallyl (Siedepunkt etwa 60°); 2) Diallylmonohydrat (Siedepunkt 90 bis 100°); 3) wenig des oben erwähnten Pseudodiallylalkohols (Siedepunkt 130 bis 140°); 4) eine gegen 180° siedende Flüssigkeit [wahrscheinlich der Aether $(C_6H_{10}, H)_2O$]. Das Diallylmonohydrat ist eine farblose, penetrant aromatisch riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 93 bis 95°, dem spec. Gew. 0,8367 bei 0° und der Dampfdichte 3,46 (gefunden 3,60). Es ist unlöslich in Wasser und verwandelt sich mit überschüssiger concentrirter Jodwasserstoffsäure unter sehr heftiger Einwirkung in eine schwarze Flüssigkeit, die ihrer Zusammensetzung nach ein Gemenge von zweifach-jodwasserstoffs. Diallyl mit Diallyljodhydrin, C_6H_{10}, H_2, O, HJ, sein könnte. Mit concentrirter Salzsäure erhitzt geht das Diallylmonohydrat in zweifach-chlorwasserstoffs. Diallyl über; beim 4tägigen Erhitzen mit 2 Vol. wasserfreier Essigsäure verwandelt sich ein Theil in zweifach-essigs. Diallyl. — Wurtz hat ferner das Hexylglycol dargestellt, um die Isomerie dieses Körpers mit dem Diallyldihydrat festzustellen. Das (aus Mannit oder aus mit amerikanischem Steinöl bereiteten Hexylchlorür erhaltene) Hexylen verwandelt sich beim vorsichtigen Vermischen mit Brom in eine rothe, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit, welche durch Erhitzung mit in Aether vertheiltem essigs. Silber und schliefsliche Destillation neben einer zwischen 300 bis 320°

Diallylverbindungen.

siedenden Flüssigkeit (1) zweifach-essigs. Hexylglycol liefert. Das *zweifach-essigs. Hexylglycol*, $\mathrm{C_6H_{12}(C_2H_3O)_2O_2}$, ist eine farblose, in Wasser unlösliche, ölartige Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,014 bei 0° und dem Siedepunkt 215 bis 220°. Es liefert bei vorsichtiger Behandlung mit frisch geglühtem und gepulvertem Kalihydrat und schliefsliche Destillation der alkalisch gewordenen Masse das *Hexylglycol*, $\mathrm{C_6H_{14}O_2}$, als dicke, farblose, in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,9669 bei 0° und dem Siedepunkt gegen 207°. Es siedet dann noch um einige Grade niedriger als das Diallyldihydrat und um 20 bis 25° höher als das Amylglycol. In sehr concentrirter Salzsäure löst es sich vollständig zu einer braun werdenden Flüssigkeit, aus der sich, namentlich beim Erwärmen, ein schwarzes, zwischen 100 und 250° siedendes Liquidum abscheidet, das indessen die Chlorverbindung $\mathrm{C_6H_{12}Cl_2}$ nicht enthält. Die salzs. Lösung liefert mit Kali destillirt bei 115° siedendes Hexylenoxyd, $\mathrm{C_6H_{12}O}$. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100° erwärmt giebt das Hexylglycol eine braune Lösung, aus welcher, nach dem Neutralisiren mit Kali, durch Destillation jodwasserstoffs. Hexylen, $\mathrm{C_{12}H_{12}}$, HJ (Siedepunkt 165 bis 170°), erhalten wird. Dasselbe entsteht nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H_{12}}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} + 3\,\mathrm{HJ} = \mathrm{C_6H_{12}, HJ} + 2\,\mathrm{H_2O} + \mathrm{J_2}.$$

Das mit dem Hexylglycol isomere Diallyldihydrat verwandelt sich, wie oben erwähnt, mit Jodwasserstoff in das zweifach-jodwasserstoffs. Diallyl. Durch trockenes benzoës. Silber wird aus dem jodwasserstoffs. Hexylen

(1) Diese Flüssigkeit, die ihrem Siedepunkt nach essigs. Hexylglycerin sein könnte, liefert beim Verseifen mit Baryt neben Hexylglycol eine dicke, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche (barythaltige) Substanz, deren Zusammensetzung nicht der des Hexylglycerins entspricht.

sogleich eine gewisse Menge von Hexylen abgeschieden. Zur Erklärung der Isomerie des Hexylglycols und des Diallyldihydrats stellt Wurtz nachstehende Formeln auf :

Hexylglycol	Diallyldihydrat
$\left.\begin{matrix}(\Theta_6H_{12})'' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}[(\Theta_6H_{10})^{IV}H_2]'' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

Octylen. (Caprylen.)

Dinitrooctylen (Dinitrocaprylen), $\Theta_8H_{14}(N\Theta_2)_2$, wie es nach Bouis (1) durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Caprylen erhalten wird, zerfällt nach E. J. Mills (2) mit Jodwasserstoffsäure von dem spec. Gew. 1,5 schon unter 100° in Caprylen und Ammoniak, nach der Gleichung :

$$\Theta_8H_{14}(N\Theta_2)_2 + 16\,HJ = \Theta_8H_{16} + 2\,NH_3 + 4\,H_2\Theta + 16\,J.$$

Ein Theil des Caprylens geht hierbei in ein schweres Oel, wahrscheinlich Θ_8H_{16}, HJ über.

Octylenglycol.

Erwärmt man, nach P. de Clermont (3), 1 Aeq. Octylenbromür und 2 Aeq. essigs. Silber mit Eisessig (etwa halb so viel, als das angewendete Octylenbromür) auf 100° und zuletzt auf 120°, so entsteht, neben Bromsilber, essigs. Octylen, das nach dem Auflösen in Aether durch fractionirte Destillation als dickflüssiges, bei 245 bis 250° siedendes Liquidum erhalten wird. Es liefert durch wiederholte Behandlung mit fein zerriebenem und nur in kleinen Mengen zugefügtem Kalihydrat das durch fractionirte Destillation zu reinigende *Octylenglycol*, $\Theta_8H_{18}\Theta_2$, als farb- und geruchlose, aromatisch und brennend schmeckende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 235 bis 240° und dem spec. Gew. 0,932 bei 0° oder 0,920 bei 29°. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. *Chlorwasserstoffs. Octylenoxyd* (Octylenoxychlorid), $\Theta_8H_{17}Cl\Theta$, erhält man auf dem von Carius (4)

(1) Jahresber. f. 1855, 525. — (2) In der S. 422 angef. Abhandl. — (3) Compt. rend. LIX, 80; Bull. soc. chim. [2] II, 98; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 500; Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 254; J. pr. Chem. XCIII, 184; Chem. Centr. 1864, 842. — (4) Jahresber. f. 1863, 490, 517.

angegebenen Wege, durch Behandlung des Octylens mit einer 2 bis 3 procentigen Lösung von unterchloriger Säure und Destillation des in Aether gelösten, mit Schwefelwasserstoff behandelten und mit kohlens. Natron neutralisirten Products. Es ist ein gelbliches, aromatisch riechendes zähes Liquidum von dem Siedepunkt 204 bis 208°.

Cetylverbindungen.

E. Dollfus (1) hat einige homologe zusammengesetzte Cetyläther (essigs., butters. und valerians. Cetyl) in reinem Zustande dargestellt, um dieselben bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften mit einander zu vergleichen. Die Resultate ergeben sich aus nachstehender Zusammenstellung :

	Essigs. Cetyl $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	Diff.	Butters. Cetyl $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O$	Diff.	Valerians. Cetyl $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}O$
Siedepunkt (bei 202 MM. Druck)	222-225°	40°	260-270°	20°	280-290°
Schmelzpunkt . . .	18°,5	1°,5	20°	5°	25°
Erstarrungspunkt . .	14°		15°		20°
Spec. Gew. bei 20° .	0,858		0,856		0,852.

Der nach Fridau's (2) Verfahren durch Kochen von Cetylalkohol mit zweifach-chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure bereitete *Cetylaldehyd*, $C_{16}H_{32}O$, schmilzt nach Dollfus zwischen 46 und 47°, erstarrt wieder bei 45° und ist, wie die nachstehenden Zahlen zeigen, in Alkohol weit weniger löslich, als in Aether. Es lösen 100 Th. :

	Aether		Alkohol von 98 pC.		Alkohol von 84 pC.	
	bei 0°	bei 16°	bei 16°	b. Siedep.	bei 16°	b. Siedep.
Cetylaldehyd	11 Th.	16 Th.	0,64 Th.	12 Th.	0,28 Th.	4 Th.

Verbindungen des Cetylaldehyds mit Ammoniak oder zweifach-schwefligs. Alkalien liefsen sich nicht darstellen.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 283; Chem. Centr. 1865, 108; Bull. soc. chim. [2] III, 482. — (2) Jahresber. f. 1852, 612.

Phenylverbindungen. Methyl-, Aethyl- und Amylphenyl.

B. Tollens und R. Fittig (1) haben auf dem von Wurtz angegebenen Wege eine Anzahl gemischter Radicale dargestellt, welche Phenyl als gemeinschaftlichen Bestandtheil enthalten. — *Methyl-Phenyl*, $C_7H_8 = CH_3, C_6H_5$, erhält man durch Behandlung einer in dem gleichen Vol. Aether gelösten Mischung äquivalenter Mengen von Jodmethyl und Monobrombenzol mit Natrium. Das nach der Entfernung des Aethers wiederholt über Natrium rectificirte Product ist eine dem Benzol ähnlich riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,881 bei 5° und dem Siedepunkt 111°. Es gleicht in allen seinen Eigenschaften dem Toluol aus Steinkohlentheeröl und liefert wie dieses durch Oxydation mit Chromsäure Benzoësäure und mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. bei 222 bis 223° siedendes Nitrotoluol, $C_7H_7NO_2$. Mit Zinn und Salzsäure behandelt entsteht aus dem letzteren Toluidin. *Aethyl-Phenyl*, $C_8H_{10} = C_2H_5, C_6H_5$, wird in analoger Weise wie der eben beschriebene Kohlenwasserstoff mit Brombenzol und Bromäthyl dargestellt und ist eine farblose, bei 133° siedende Flüssigkeit, welche durch rauchende Salpetersäure in die ölartige, bei 233° siedende, durch Zinn und Salzsäure zu einer flüssigen Base reducirbare Nitroverbindung $C_8H_9NO_2$ verwandelt wird. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Aethylphenyl unter Bildung einer Sulfosäure, deren Barytsalz, $C_8H_9BaSO_3$, in Nadeln krystallisirt; das Kalksalz, $C_8H_9CaSO_3$, ist sehr leicht löslich und amorph; die freie Säure ist zerfliefslich und in Nadeln krystallisirbar. Bei der Behandlung mit chroms. Kali und Schwefelsäure entsteht aus dem Aethylphenyl eine der Toluylsäure ähnliche Säure. *Amyl-Phenyl*, $C_{11}H_{16} = C_5H_{11}, C_6H_5$, wird durch Einwirkung von Natrium auf

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 303; Chem. Centr. 1865, 97; Ann. ch. phys. [4] III, 457; Bull. soc. chim. [2] III, 182; vorläuf. Anzeige: Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 369; Chem. Centr. 1864, 846; Bull. soc. chim. [2] II, 452; Instit. 1864, 336.

ein mit Benzol verdünntes Gemisch von Brombenzol und Bromamyl erhalten. Es riecht eigenthümlich, nicht benzolartig, siedet bei 195° und hat das spec. Gew. 0,859 bei 12°. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in die ölartige, nicht ohne Zersetzung flüchtige Nitroverbindung $C_{11}H_{15}NO_2$; Chlor erzeugt unter schwacher Salzsäureentwickelung eine terpentinähnliche Masse und concentrirte Schwefelsäure eine sehr beständige, krystallisirbare und zerfliefsliche Sulfosäure, deren Barytsalz, $C_{11}H_{15}BaSO_3$, sehr leicht in langen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt; das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Kalisalz, $C_{11}H_{15}KSO_3$, ist eine strahlig krystallinische Masse. Durch Oxydation mit Chromsäure entstehen aus dem Amylphenyl, neben vorwiegender Benzoësäure, noch andere nicht näher untersuchte Säuren.

Diphenyl.

R. Fittig (1) hat ferner einige aus dem *Diphenyl*, $2 C_6H_5$ (früher als Phenyl bezeichnet) (2) sich ableitende Verbindungen beschrieben. Das Diphenyl selbst erhält man am zweckmäfsigsten in folgender Weise: Man läfst ein unter anfänglicher Abkühlung bereitetes Gemenge gleicher Mol. Brom und Benzol in einer Retorte, die mit einer Wasser enthaltenden Vorlage verbunden ist, 8 bis 14 Tage lang (bis sich keine Nebel von Bromwasserstoff mehr bilden) im zerstreuten Tageslicht stehen und destillirt dann das Product. Der durch Schütteln mit Natronlauge entfärbte, unterhalb 160° übergehende, vollkommen entwässerte Antheil wird unter Abkühlen mit einem Ueberschufs von Natrium 24 Stunden lang stehen gelassen, dann der fractionirten Destillation unterworfen und das sogleich erstarrende Diphenyl für sich aufgefangen. Das reine Diphenyl siedet constant zwischen 239 und 240° (nicht bei 245°, wie früher angegeben); es

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 201; Chem. Centr. 1865, 241; Bull. soc. chim. [2] III, 288. — (2) Jahresber. f. 1862, 417.

Diphenyl.

verwandelt sich, in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, nicht in Benzol. *Dibromdiphenyl*, $C_{12}H_8Br_2$, erhält man durch Zusammenreiben von Diphenyl mit überschüssigem Brom unter Wasser und Umkrystallisiren des mit Natronlauge gewaschenen Products aus Benzol. Es krystallisirt in farblosen, das Licht stark brechenden, concentrisch vereinigten Prismen, löst sich leicht in Benzol, aber nicht in Wasser oder kaltem Alkohol. Es schmilzt bei 164°, erstarrt erst unter 150° und destillirt in höherer Temperatur ohne Zersetzung. Durch Natrium, alkoholische Kalilauge oder essigs. Kali wird es nicht zersetzt. *Dibromdinitrodiphenyl*, $C_{12}H_6Br_2(NO_2)_2$, bildet sich beim Erwärmen von Dibromdiphenyl mit rauchender Salpetersäure. Es krystallisirt aus Benzol in langen, feinen, gelblichen Nadeln, löst sich weder in Wasser noch in Alkohol und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. *Dibromdiamidodiphenyl* (Brombenzidin), $C_{12}H_{10}Br_2N_2$, entsteht bei Behandlung der Nitroverbindung mit Zinn und concentrirter Salzsäure. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheiden sich harte Warzen einer durch Wasser zersetzbaren Verbindung des salzs. Salzes der Base mit Zinnchlorür ab, aus welcher durch Erwärmen mit verdünntem Ammoniak das Brombenzidin als gelbliches klebriges Oel erhalten wird, das aus Alkohol in stets braun gefärbten, dem Candiszucker ähnlichen. Krystallen anschiefst. Es ist unlöslich in Wasser, schmilzt bei 80° und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Das aus der Lösung der Base in heifser verdünnter Säure durch concentrirte Salzsäure abgeschiedene salzs. Salz, $C_{12}H_{10}Br_2N_2$, 2 HCl, bildet farblose kleine Prismen, welche mit Platinchlorid einen braunen Niederschlag geben. — *Disulfodiphenylsäure*, $C_{12}H_{10}S_2O_6$, entsteht beim Auflösen des Diphenyls in erwärmter concentrirter Schwefelsäure. Da diese Säure mit denselben Basen wie die Schwefelsäure unlösliche Salze bildet, so gelingt ihre Trennung von letzterer nur auf folgendem

Diphenyl. Wege : Man neutralisirt die mit vielem Wasser verdünnte Lösung des Diphenyls in Schwefelsäure in der Wärme mit kohlens. Kali und krystallisirt das beim Erkalten sich abscheidende schwerlösliche *disulfodiphenylsaure Kali*, $C_{12}H_8K_2S_2O_6 + 2^1/_2 H_2O$, mehrmals aus Wasser um. Es krystallisirt in verwitternden zolllangen dicken Säulen oder auch schuppenförmigen Tafeln, löst sich nicht in Alkohol, nur schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser und zersetzt sich erst in der Rothglühhitze. Das aus dem Kalisalz durch Fällung mit Chlorbaryum erhaltene Barytsalz, $C_{12}H_8Ba_2S_2O_6$, ist ein weifser, krystallinischer, in Wasser und Säuren fast ganz unlöslicher Niederschlag. Das Kalksalz, $C_{12}H_8Ca_2S_2O_6$, ist ebenfalls in kaltem Wasser sehr schwer löslich und bildet sich erst beim Erhitzen der Lösung des Kalisalzes mit Chlorcalcium. Das Silbersalz ist in kaltem Wasser löslicher als das Kalisalz und krystallisirt in Blättchen; das Bleisalz ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren. Andere Metallsalze erzeugen in der Lösung des Kalisalzes keine Niederschläge. Die aus dem Bleisalz durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff dargestellte Disulfodiphenylsäure erstarrt über Schwefelsäure zu prismatischen, zerfliefslichen Krystallen; sie schmilzt bei 72°,5 und zersetzt sich erst oberhalb 200°.

Benzol. E. Kopp (1) empfiehlt, das Benzol behufs seiner Reinigung und Verwendung für reines Nitrobenzol, Anilin u. s. w., in Carré's Refrigerator auf — 15° abzukühlen und die rasch abgeprefste krystallinische Masse nach dem Schmelzen nochmals derselben Behandlung zu unterwerfen.

Brombenzol. Erhitzt man, nach A. Riche und P. Berard (2), das (bei directer Einwirkung von Brom auf Benzol entstehende und auch in der Siedehitze nicht weiter veränder-

(1) Aus dem Moniteur scientifique VI, 329 in Chem. News IX, 229. — (2) Compt. rend. LIX, 141; Instit. 1864, 252; Bull. soc. chim. [2] II, 295; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 51; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 654; Chem. Centr. 1864, 1068.

Brombenzol.

liche) krystallinische Dibrombenzol, $C_{12}H_4Br_2$, mit einem grofsen Ueberschufs von Brom in zugeschmolzenen Röhren gegen 150°, so lange sich noch Bromwasserstoff entwickelt, so entsteht eine Krystallmasse von *Tetrabrombenzol*, $C_{12}H_2Br_4$, welches durch Alkohol von dem darin leicht löslichen Dibrombenzol getrennt wird. Es bildet weifse, seideartige Krystalle, welche flockig sublimiren und bei etwa 160° erstarren. Mit rauchender Salpetersäure entsteht daraus ein krystallinisches Product von der Formel $C_{12}H(NO_4)Br_4$. Das schon von Couper (1) dargestellte Monobromnitrobenzol, $C_{12}H_4(NO_4)Br$, verwandelt sich bei der Einwirkung von Reductionsmitteln in krystallisirbares Bromanilin. Die aus dem Dibrombenzol durch rauchende Salpetersäure gewonnene krystallinische Nitroverbindung, $C_{12}H_3(NO_4)Br_2$, geht durch Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium in Dibromanilin über. Das *Tribrombenzol*, $C_{12}H_3Br_3$, wie es durch Behandlung der im Sonnenlichte entstehenden Verbindüng $C_{12}H_6Br_6$ mit alkoholischer Kalilauge erhalten wird, ist nach Riche und Berard ein krystallisirbarer Körper, wie dies schon Laurent fand.

Chlorbenzol.

Der schon im Jahresbericht f. 1862, 416 erwähnte, durch Einwirkung von Fünffach-Chlorantimon auf Benzol entstehende krystallisirbare Körper ist nach H. Müller's (2) weiterer Untersuchung *sechsfach-gechlortes Benzol*, G_6Cl_6. Man erhält es durch allmäliges Eintragen von Benzol in Fünffach-Chlorantimon (bis letzteres in Chlorür übergegangen ist) und erneuertes Einleiten von Chlor, so lange noch eine Einwirkung stattfindet. Man giefst nun das Product in verdünnte Salzsäure und reinigt den ausgeschiedenen Körper durch Waschen mit verdünnter Salzsäure, Sublimiren und Umkrystallisiren aus einem Gemische von Benzol und Alkohol. Das sechsfach-gechlorte Benzol

(1) Jahresber. f. 1857, 450. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 40; J. pharm. [3] XLV, 285.

Chlorbenzol. krystallisirt in seideglänzenden, langen und dünnen Prismen, welche weder Geruch noch Geschmack besitzen, bei etwa 220° schmelzen, aber schon in niedrigerer Temperatur in der Benzoësäure ähnlichen, langen Nadeln sublimiren. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure oder Kalilauge wird es nicht zersetzt. Müller hält diesen, auch durch Einwirkung von Chlor auf Benzol bei Gegenwart von Jod entstehenden Körper für identisch mit Julin's Chlorkohlenstoff (1), der von Regnault auch durch Zersetzung von Chloroform und des Chlorkohlenstoffs C_2Cl_4 in der Glühhitze erhalten wurde. — *Dichlorbenzol*, $C_6H_4Cl_2$, erhält man nach Müller (2) durch Behandlung einer Lösung von 1 Th. Jod in 4 Th. Benzol mit Chlorgas, bis eine Probe des Products in Wasser leicht zu Boden sinkt. Nach dem Waschen mit ätzendem Natron wird dasselbe in einer Kolbenretorte (einem Kolben, der durch Anschmelzen eines Seitenrohrs an dem oberen Theil des langen Halses in eine Art tubulirter Retorte verwandelt ist) der Destillation unterworfen. Zuerst geht Benzol dann Chlorphenyl über und wenn der Rückstand einen Siedepunkt von etwa 160° zeigt, so scheidet sich aus demselben bei dem Abkühlen auf 0° das Dichlorbenzol als blätterig-krystallinische Masse ab, die nach dem Abgiefsen des flüssigen Theils aus wenig Alkohol umzukrystallisiren ist. Es riecht angenehm süfslich, schmilzt bei 53°, sublimirt in verschlossenen Gefäfsen schon bei gewöhnlicher Temperatur in grofsen vierseitigen Tafeln, siedet bei 172° und destillirt ohne Zersetzung. Es ist weit leichter in Alkohol löslich als die entsprechende Bromverbindung (3) und mischt sich oberhalb 53° mit absolutem Alkohol in allen Verhältnissen.

(1) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., IV, 519. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 65. — (3) Jahresber. f. 1857, 450.

Nitrobenzol. Nitrobenzol erleidet, nach E. J. Mills (1), beim Erhitzen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure auf 100° keine Veränderung. Bei 104° entsteht aber bei Anwendung von 6 Vol. einer Säure von dem spec. Gew. 1,44 jodwasserstoffs. Anilin, welchem keine Spur Ammoniaksalz beigemengt ist.

Nach Alexeyeff's (2) vorläufiger Mitheilung bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine mit Essigsäure angesäuerte alkoholische Lösung von Nitrobenzol neben Spuren von Anilin ein dunkelgefärbtes, bald erstarrendes Oel, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol aus reinem Azoxybenzid $C_{12}H_{10}N_2O$ besteht und bei weiterer Behandlung mit Natriumamalgam in Azobenzol C_6H_5N übergeht.

Phenylalkohol. (Pikrinsäure.) Digerirt man, nach J. Stenhouse (3), Pikrinsäure mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Chlorjod, so bildet sich eine dunkelbraune Lösung, welche bei der Destillation neben Joddämpfen ein gelbbraunes, nach Chlorpikrin riechendes Liquidum liefert, während Chloranil im Rückstand bleibt und daraus durch Behandeln mit Wasser abgeschieden wird.

Kreosot des Holztheers. H. Müller (4) bestätigt in einer vorläufigen Mittheilung die Angaben von Hlasiwetz (5) über die Bestandtheile des Kreosots des Holztheers, namentlich über den bei 219° siedenden Körper $C_8H_{10}O_2$. Erhitzt man denselben mit concentrirter Jodwasserstoffsäure zum Sieden, so destillirt (unter Ausscheidung von etwas Jod) Jodmethyl über. Vollständiger gelingt diese Zersetzung, wenn man dem mit Wasser gesättigten Kreosot Phosphor und nach und nach kleine Mengen von Jod (so dafs der Phosphor

(1) In der S. 422 angef. Abhandl. — (2) Bull. soc. chim. [2] I, 324; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 348. — (3) In der S. 348 angef. Abhandl. — (4) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 703; Chem. News X, 269. — (5) Jahresber. f. 1858, 451.

stets im Ueberschufs bleibt) zufügt und nun allmälig erwärmt. Es destillirt dann bei 95° langsam Jodmethyl über, während nach mehrmals wiederholtem Zusatz von Phosphor und Jod der Rückstand dickflüssig und zähe wird. Aus der wässerigen Lösung des letzteren gewinnt man durch Behandeln mit kohlens. Baryt, Fällen des Filtrats mit essigs. Blei, Zersetzen des ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen der vom Schwefelblei getrennten Flüssigkeit einen syrupartigen, ohne Zersetzung destillirbaren Körper, der mit Ausnahme der Krystallisirbarkeit alle Eigenschaften des Brenzcatechins zeigt und dessen Bildung wahrscheinlich der Gleichung : $G_8H_{10}O_2 + HJ = GH_3J + G_7H_8O_2$ entspricht.

Rother Farbstoff aus Kreosot.

J. A. Wanklyn (1) spricht die Vermuthung aus, der von Kolbe und Schmitt (2) durch Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Kreosot entstehende rothe Farbstoff habe mit der Formel $G_{20}H_{16}O_4 = G_2(G_6H_5O)_3HO$ eine dem Aethylen analoge Constitution.

Kohlenwasserstoffe des Holzgases.

W. Reissig (3) fand bei einer näheren Untersuchung des Holzgases folgende Kohlenwasserstoffe : 1) Aus der Reihe G_nH_{2n} : Aethylen und Propylen, neben wenig Butylen. Dieselben wurden durch Bildung der Bromüre und Trennung dieser letzteren durch fractionirte Destillation erkannt. Die Hauptmasse der erhaltenen Bromüre bestand aus Aethylenbromür (Siedep. 129°) und Propylenbromür (Siedep. 144°), neben wenig Butylenbromür (Siedep. 156°). In dem höher siedenden Theil fanden sich, neben nicht näher untersuchten ölartigen Bromverbindungen, warzenförmige Krystalle (wahrscheinlich $G_6H_6Br_6$) und grofse weifse, tafelförmige Blättchen, deren Analyse 13,11 bis 12,98 pC. Kohlenstoff, 2,23 bis 1,98 pC. Wasserstoff und 85,05 pC.

(1) Chem. News X, 171. — (2) Jahresber. f. 1861, 711. — (3) Zeitschr. anal. Chem. III, 9; Chem. Centr. 1864, 996.

Brom ergab (1). 2) Acetylen. 3) Aus der Reihe G_nH_{2n-6}: Benzol, Toluol, Xylol und Cumol. 4. Aus der Reihe G_nH_{2n+2}: Sumpfgas und vielleicht geringe Mengen von höheren Gliedern der Reihe. 5) Aldehyd, Aceton und Methylalkohol.

Toluol. (Nitrotoluol.)

A. Werigo (2) theilt vorläufig mit, dafs das durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrobenzol entstehende Azobenzid durch directe Aufnahme von Brom in die Verbindung $G_{12}H_{10}N_2Br_2$ übergehe. Aus Nitrotoluol bildet sich bei Behandlung mit Natriumamalgam *Azotoluid*, $G_{14}H_{14}N_2$, das in rothen, bei 137° schmelzenden Nadeln krystallisirt, sich gegen Brom wie das Azobenzid verhält und bei erneuter Behandlung mit Natriumamalgam in die, in farblosen Blättchen krystallisirende, dem Benzidin entsprechende Verbindung $G_{14}H_{16}N_2$ übergeht. — Auch W. Jaworsky (3) hat gefunden, dafs das in wässerigem Alkohol gelöste Nitrotoluol durch Natriumamalgam leicht in Azotoluid verwandelt wird. Destillirt man nach dem Ansäuern mit Essigsäure das noch unveränderte Nitrotoluol ab, so bleibt das Azotoluid als weiche rothe Masse zurück, welche nach der Behandlung mit kaltem und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in glänzenden, orangerothen Nadeln erhalten wird. Es schmilzt bei 137°, sublimirt ohne Zersetzung, löst sich nicht in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien, aber in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser gefällt. Aus dem Alkohol, der zur Behandlung des rohen Azotoluids verwendet wurde, scheidet sich beim Verdunsten ein rothes, nicht flüssiges

(1) A. Bauer (Zeitschr. anal. Chem. III, 169) hält dieses feste Bromür für *dreifach-gebromtes Propylen* (richtiger Monobrompropylenbromür), $G_3H_5Br_3$, dessen Zusammensetzung der oben angeführten Analyse entspricht. Auch hat es im Wesentlichen dieselben Eigenschaften wie das (im Jahresber. f. 1861, 668 beschriebene) homologe dreifach-gebromte Amylen. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 481, 721. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. VIII, 170; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 640; J. pr. Chem. XCIV, 283; Chem. Centr. 1865, 184.

Oel ab, welches als *Azoxytoluid* zu betrachten ist, sofern es durch weitere Behandlung mit Natriumamalgam direct in Azotoluid übergeht. Durch Einwirkung von Schwefelammonium entstehen daraus krystallisirte Producte.

Xylol. A. Béchamp (1) wendet zur Reindarstellung der höher siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls Zinnchlorid an, welches in den Kohlenwasserstoffen löslich ist, aber mit den darin enthaltenen organischen Basen unlösliche Verbindungen bildet. Man vermischt die Kohlenwasserstoffe mit einer zur Fällung der Basen hinreichenden und durch einen vorläufigen Versuch ermittelten Menge (60 bis 100 Grm. auf 5 Liter) von wasserfreiem Zinnchlorid und destillirt die von dem ausgeschiedenen pulverförmigen oder schleimigen Niederschlag getrennte Flüssigkeit zuerst für sich, dann nach der Behandlung mit wässerigem kohlens. Natron. Bei der nun folgenden fractionirten Destillation geht zuerst (etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_8$) Bensol, dann Toluol und Xylol und bei 140° etwa ein Kohlenwasserstoff über, der nach der Behandlung mit Schwefelsäure und Rectification über wasserfreie Phosphorsäure und Natrium den Siedepunkt 139 bis 140° zeigt. — A. Nacquet (2) stellte durch Destillation gröfserer Mengen von Steinkohlentheeröl denselben bei 139°,5 bis 140°,5 siedenden Kohlenwasserstoff dar, für welchen Er die Formel C_9H_{12} annimmt. Aus der Nitroverbindung dieses Kohlenwasserstoffs lasse sich eine krystallisirbare, nicht näher untersuchte Base gewinnen. — A. Béchamp und A. Moitessier (3) geben dagegen vorläufig an, dafs der fragliche Kohlenwasserstoff zwei Nitroverbindungen bilde, eine in prismatischen Nadeln krystallisirbare und eine flüssige. Aus der ersteren entstehe durch Reduction eine

(1) Compt. rend. LIX, 47; Bull. soc. chim. [2] II, 204 (auch 478); Dingl. pol. J. CLXXIII, 474; Chem. Centr. 1865, 158. — (2) Compt. rend. LIX, 199; Bull. soc. chim. [2] II, 205; Chem. Centr. 1865, 159. — (3) Compt. rend. LIX, 305.

in orangegelben Prismen krystallisirende und aus der zweiten eine flüssige Base.

Xylol.

Nach einer von F. Beilstein unter Mitwirkung von A. Wahlforss und L. Rösler ausgeführten Untersuchung (1) besteht der bei 141° siedende Theil des durch wiederholte Rectification über Natrium gereinigten Steinkohlentheeröls, in Uebereinstimmung mit der Angabe von H. Müller (S. 424), im Wesentlichen aus Xylol, C_8H_{10}, verunreinigt mit einer kleinen Menge anderer Kohlenwasserstoffe, die durch rauchende Schwefelsäure, in der nur das Xylol sich löst, leicht getrennt werden können. In dem bei 143 bis 144° übergehenden Theil des Xylols ist eine gröfsere Menge dieser Kohlenwasserstoffe (von welchen die bei 151 bis 153 siedende Portion der Formel $C_{10}H_{22}$ oder $C_{11}H_{24}$, die bei 270 bis 300° siedende der Formel $C_{10}H_{16}$ entspricht) enthalten. Unterwirft man die freie Xylolschwefelsäure der trockenen Destillation, so zerfällt sie, analog wie die Benzolschwefelsäure (2), unter Abscheidung von Xylol. Das so erhaltene reine Xylol siedet constant bei 139° und hat das spec. Gew. 0,8668 bei 21°. Die genau ermittelten Siedepunkte des Benzols, Toluols und Xylols differiren demnach um 28 bis 29° (vgl. auch S. 531):

	Benzol C_6H_6	Diff.	Toluol C_7H_8	Diff.	Xylol C_8H_{10}
Siedepunkt	82°	29°	111°	28°	139°.

Vermischt man die Lösung des Xylols in dem gleichen Vol. rauchender Schwefelsäure nach mehrtägigem Stehen mit Wasser, so liefert die mit kohlens. Baryt gesättigte Flüssigkeit *xylolschwefels. Baryt*, $C_8H_9BaSO_3 + \frac{1}{2} H_2O$, in luftbeständigen leicht löslichen Blättchen. Das Kalksalz, $C_8H_9CaSO_3$, das Bleisalz, $C_8H_9PbSO_3$, und das Kupfersalz, $C_8H_9CuSO_3 + 3 H_2O$, sind in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich. Die aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 32; im Ausz. Chem. Centr. 1865, 100; Compt. rend. LIX, 236. — (2) Jahresber. f. 1861, 617.

Xylol.

erhaltene Xylolschwefelsäure ist krystallisirbar und liefert, wie schon erwähnt, bei vorsichtiger Destillation Xylol. Erhält man 100 Grm. Xylol, 400 Grm zweifach-chroms. Kali und 550 Grm. Schwefelsäure, die mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnt ist, mehrere Tage im Sieden, so liefert der abfiltrirte und in kohlens. Natron gelöste Rückstand durch Ausfällung mit Salzsäure bei sehr starker Verdünnung *Terephtalsäure*, $\text{G}_8H_6\Theta_4$ (vgl. bezüglich der Salze S. 402). — Aus der Lösung des Xylols in rauchender Salpetersäure wird durch Wasser ein Gemenge von Mononitroxylol und Dinitroxylol gefällt. Das erstere ist ölartig und läfst sich durch Destillation mit Wasser von dem zurückbleibenden krystallisirbaren Dinitroxylol (Schmelzp. 93°) trennen. Beide gehen durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure in Trinitroxylol (Schmelzp. 177°) über, identisch mit dem Trinitropetrol (1). Durch Einwirkung von Schwefelammonium entsteht daraus *Dinitroxylidin*, $\text{G}_8H_7(N\Theta_2)_2(NH_2)$ und *Nitroxylendiamin*, $\text{G}_8H_7(N\Theta_2((NH_2)_2$. *Monobromxylol*, G_8H_9Br, erhält man durch tropfenweises Vermischen von Brom (100 Th.) mit abgekühltem, unter Wasser befindlichem Xylol (50 Th.). Das gebildete schwere Oel wird mit Wasser destillirt und der in Wasser untersinkende Theil des Destillats für sich aufgefangen. Das Monobromxylol ist farblos, von beifsendem, die Augen stark reizendem Geruch; es siedet bei 212° und hat das spec. Gew. 1,335 bei 21°.

A. H. Church (2) vermuthet, der von Beilstein und Müller als Xylol bezeichnete Kohlenwasserstoff sei nicht das ursprüngliche (bei 128 bis 130° siedende) Xylol von Cahours, sondern *Paraxylol*, für das Er, wie die genannten Chemiker, den Siedepunkt 139° beobachtet habe. Als für die Existenz der schon früher (3) aufge-

(1) Jahresber. f. 1860, 469. — (2) Chem. News X, 183. — (3) Jahresber. f. 1857, 448; f. 1859, 453.

fundenen, dem Benzol und Toluol isomeren Kohlenwasserstoffe (Parabenzol und Paratoluol) sprechend, hebt Church die Differenzen in den physikalischen Eigenschaften hervor, wie sie sich aus nachstehender Zusammenstellung ergeben :

	Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Brechungsvermögen
Benzol . .	80°,8	0,8667	5564
Parabenzol .	97°,5	0,8469	5684
Toluol . .	103°,7	0,8650	5478
Paratoluol .	119°,5	0,8888	5658.

Bromxylol.

Brom wirkt nach Riche und Berard (1), auf Xylol (aus Steinkohlentheeröl) sehr lebhaft ein, unter Bildung flüssiger, durch Destillation zersetzbarer Producte. Erst bei 3 bis 4tägigem Stehen eines Gemisches von Xylol und Brom bildet sich ein bromhaltiges Oel, welches durch Salpetersäure in die krystallinische Verbindung $C_{16}H_6(NO_4)Br_3$ übergeht.

Cumol.

Behandelt man, nach Riche und Berard (2), Cumol (aus Steinkohlentheeröl) mit 6 Aeq. Brom in gelinder Wärme und kühlt dann das Product in einer Kältemischung ab, so scheiden sich der Formel $C_{18}H_9Br_3$ entsprechende Krystalle ab. Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von Cumol mit 4 Aeq. Brom entsteht dagegen eine Flüssigkeit, welche durch rauchende Salpetersäure in die krystallinische Verbindung $C_{18}H_8(NO_4)_2Br_2$ übergeführt wird. Aus dieser letzteren bildet sich durch Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium ein in heifser Salzsäure löslicher Körper.

Cymol.

Das aus Campher mittelst Chlorzink dargestellte Cymol geht, nach Riche und Berard (3), in Berührung mit 4 Aeq. Brom in krystallisirbares *Dibromcymol*, $C_{20}H_{12}Br_2$, über, während das aus Römisch-Kümmelöl abstammende Cymol diese Verbindung nicht liefert. Ein bromreicherer

(1) In der S. 522 angef. Abhandl. — (2) Ebendaselbst. — (3) Ebendaselbst.

krystallinischer Körper entsteht indessen in geringer Menge bei Anwendung eines Bromüberschusses.

Nitrocymol (aus dem Cymol des Römisch-Kümmelöls abstammend) liefert, nach A. Werigo (1), bei der Behandlung mit Natriumamalgam das in grofsen kirschrothen Tafeln krystallisirende und bei 86° schmelzende *Azocymid*, $\Theta_{20}H_{26}N_2$.

Chrysen.

Nach J. Galletly (2) bildet das (am reichlichsten durch Destillation von Steinkohle in nicht zu hoher Temperatur entstehende) Chrysen mit Pikrinsäure eine der Formel $C_{36}H_{12} + C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$ entsprechende Verbindung. Sie krystallisirt aus der heifsen Auflösung beider Körper in Boghead-Naphta in oft 1/2 Zoll langen röthlichbraunen Nadeln. Mit der aus dieser Verbindung sich ableitenden Formel $C_{36}H_{12}$ bildet das Chrysen das Endglied der nachstehenden, um C_8H_2 differirenden Reihe von Kohlenwasserstoffen.

	Aethylen C_4H_4	Benzol $C_{12}H_6$	Naphtalin $C_{20}H_8$	Paranaphtalin $C_{28}H_{10}$	Chrysen $C_{36}H_{12}$
Schmelzpunkt	—	0°	80°	214°	244°

Nitronaphtalin.

Nitronaphtalin wird, nach W. Jaworsky (3), in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam leicht zersetzt, unter Bildung von *Azoxynaphtalid*, $\Theta_{20}H_{14}N_2\Theta$, welches durch Einleiten von Kohlensäure als dunkelgelbe flockige, in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse erhalten wird. Zur Reindarstellung kocht man dasselbe wiederholt mit Alkohol und fällt es aus der Lösung in Chloroform durch Alkohol.

Tri- und Tetranitronaphtalin.

Trinitronaphtalin verwandelt sich, nach einer vorläufigen Mittheilung von E. Lautemann und A. d'Ajuiar (4), durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in verschlossenen Röhren in Tetranitronaphtalin und beide Nitro-

(1) In der S. 527 angef. Abhandl. — (2) Chem. News X, 243. — (3) In der S. 527 angef. Abhandl. — (4) Bull. soc. chim. [2] I, 431; Chem. Centr. 1865, 144.

verbindungen liefern bei der Einwirknng von Jodphosphor dem Pikrammoniumjodür analoge Jodüre mehratomiger Basen.

Naphtylsulfhydrat.

Naphtylsulfanchlorid, wie es durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf naphtylschwefels. Natron erhalten wird (1), verwandelt sich, nach A. Schertel (2), bei 24 stündiger Behandlung mit Zink nnd verdünnter Schwefelsäure in *Naphtylsulfhydrat*, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\H\end{matrix}\right\}S_2$, entsprechend der Gleichung :

$$C_{20}H_7, S_2O_4, Cl + 6H = C_{20}H_8S_2 + HCl + 4HO.$$

Das Naphtylsulfhydrat geht bei der Destillation als farbloses, stark lichtbrechendes, unangenehm riechendes Oel über. Es hat das spec. Gew. 1,146 bei 23°, siedet ohne Zersetzung bei 285°, mischt sich nicht mit Wasser und löst sich nur wenig in Alkalien, aber leicht in Alkohol und Aether. Beim Vermischen mit fein gepulvertem Quecksilberoxyd bildet sich unter heftiger Einwirkung *Naphtylsulfidquecksilber*, $C_{20}H_7HgS_2$, welches aus heifsem Alkohol als blafsgelbes lockeres Pulver sich abscheidet. *Naphtylsulfidblei*, $C_{20}H_7PbS_2$, setzt sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von essigs. Blei und Naphtylsulfhydrat als citronengelber schmelzbarer Niederschlag ab. Naphtylsulfidkupfer ist ein blafsgelber Niederschlag. Ueberläfst man die mit Ammoniak (oder Kalihydrat) gesättigte alkoholische Lösung des Naphtylsulfhydrats der freiwilligen Verdunstung, so entsteht *Zweifach-Schwefelnaphtyl*, $C_{20}H_7S_2$, welches sich in gelben, dem monoklinometrischen System angehörenden Krystallen abscheidet. Es schmilzt bei 85° und löst sich nicht in Wasser, nur wenig in Alkohol, aber leicht in Aether; in Berührung mit Zink und Schwefelsäure verwandelt es sich wieder in Naphtylsulfhydrat.

---

(1) Vgl. Kimberly, im Jahresber. f. 1860, 417. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 91; Chem. Centr. 1865, 223; Phil. Mag. [4] XXIX, 580.

Flüchtige Oele; Campher; Harze. Nelkenpfefferöl.

C. Oeser (1) hat nachgewiesen, dafs das Nelkenpfefferöl (von *Myrtus Pimenta*) dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das Nelkenöl (von *Caryophyllus aromaticus*). Das rohe Oel ist gelbbraun, dickflüssig, im Geruch kaum vom Gewürznelkenöl zu unterscheiden und hat das spec. Gew. 1,03 bei 8°. Durch Kalilauge zerfällt es in einen oben aufschwimmenden Kohlenwasserstoff und sich lösende Nelkensäure. Salicylsäure, welche Scheuch (2) in dem Gewürznelkenöl auffand, war nicht nachzuweisen. Der Kohlenwasserstoff hat das spec. Gew. 0,98 bei 8°, den constanten Siedepunkt 255° und ein nur schwaches Rotationsvermögen nach Links [(α)j = 49]. Seine Zusammensetzung entspricht der des Terpentinöls und das Moleculargewicht bei der Höhe des Siedepunktes wahrscheinlich der Formel $\mathrm{C}_{15}\mathrm{H}_{24}$. Die aus der Kaliverbindung abgeschiedene Nelkensäure ist identisch in ihren Eigenschaften mit der aus Nelkenöl gewonnenen. Sie hat das spec. Gew. 1,08 bei 8°, siedet constant bei 251° und entspricht der Formel $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{12}\mathrm{O}_2$. Beim Erwärmen derselben mit Phosphorchlorür entwickelt sich, neben etwas mit grün gesäumter Flamme brennenden Gases, eine reichliche Menge von Salzsäure, während nach dem Abdestilliren des überschüssigen Phosphorchlorürs die rückständige, kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit bei 130° zu einer porösen strohgelben Masse erstarrt. Aether entzieht derselben ein nicht rein zu erhaltendes dickflüssiges, dunkel gefärbtes Oel, welches sich in Berührung mit wässerigem Kali wieder in Nelkensäure verwandelt und nach allen seinen Eigenschaften nichts anderes als Nelkensäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{11}\mathrm{O}\\\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{11}\mathrm{O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$, ist. Der in Aether unlösliche Theil des Products der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Nelkensäure ist nach dem

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 277; Chem. Centr. 1865, 118; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 421; Bull. soc. chim. [2] III, 434. — (2) Jahresber. f. 1863, 353.

Trocknen ein völlig amorphes gelbes Pulver, welches sich kaum in Alkohol und nur schwierig in heifsem Wasser löst. Die sauer reagirende wässerige Lösung zeigt die reducirenden Eigenschaften der phosphorigen Säure. Alkalien lösen den Körper zu einer hellbraunen, rasch dunkler werdenden Flüssigkeit, aus welcher durch Destillation mit Schwefelsäure Nelkensäure abgeschieden wird. Beim Erhitzen bläht sich die Verbindung auf, es entwickeln sich brennbare phosphorhaltige Gase, während eine voluminöse Kohle bleibt, die an Wasser Phosphorsäure abgiebt. Die Analyse führte zur Formel $\Theta_{10}H_{13}P\Theta_4 = \left.\begin{matrix}P'''\\(\Theta_{10}H_{11}\Theta)\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$, wonach der Körper als *eugenylphosphorige Säure* zu betrachten ist. Die Umsetzung der Nelkensäure mit Phosphorchlorür erfolgt demnach entsprechend der Gleichung:

$$5\left(\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_{11}\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) + PCl_3 = 3\,HCl + \left.\begin{matrix}P'''\\\Theta_{10}H_{11}\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 2\left(\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_{11}\Theta\\\Theta_{10}H_{11}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\right).$$

Muskatnufsöl.

Das flüchtige Oel der Muskatnüsse läfst sich nach J. Cloëz (1) durch Destillation mit Wasser nur theilweise gewinnen; am besten extrahirt man die zerkleinerten Nüsse mit Schwefelkohlenstoff oder Aether und erhitzt den butterartigen Verdampfungsrückstand des Auszugs im Oelbad auf 200° oder besser in einem Dampfstrom. Das so erhaltene rohe Oel siedet zwischen 160 und 210°; 95 pC. davon gehen unterhalb 175° über. Dieses flüchtigere Oel ist nach der Rectification über Natrium dünnflüssig; es wird bei — 18° nicht fest, hat das spec. Gew. 0,8533 bei 15°, die Dampfdichte 4,866 (bei 244°), und siedet ohne Zersetzung bei 165°. Es ist linksdrehend, hat das Moleculardrehungsvermögen — 13,5°, riecht nach Muskatnüssen und Citronenöl, schmeckt scharf brennend und hat die Zusammensetzung des Terpentinöls. Es ab-

(1) Compt. rend. LVIII, 133; Bull. soc. chim. [2] I, 461; Instit. 1864, 9; J. pharm. [3] XLV, 150; Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 210; Chem. Centr. 1864, 316; J. pr. Chem. XCII, 503.

sorbirt langsam Sauerstoff, verwandelt sich mit Chlor oder Brom in nicht krystallisirbare Producte, bildet mit Salpetersäure und Alkohol in Berührung kein krystallisirtes Hydrat, aber mit salzs. Gas eine flüssige, bei 194° ohne Zersetzung destillirbare, optisch inactive Verbindung von dem spec. Gew. 0,9827 bei 15° und der Formel $C_{20}H_{16}$, HCl. Alkoholische Kalilösung scheidet aus derselben den ursprünglichen Kohlenwasserstoff wieder ab.

K. Th. Koller (1) fand in dem Fett der Muskatnuſs (dem Muskatnuſsbalsam) in 100 Th. :

Aether. Oel	Myristin	Elaïn	Saures Harz	Butyrin *)
6	70	20	3	1

*) Neben Spuren flüchtiger Säuren.

Das ätherische Oel (vgl. oben) ist identisch mit dem Macisöl; für das leicht verseifbare Myristin wurde der Schmelzpunkt 52° gefunden.

Oel der Abies Reginae Amaliae.

L. A. Buchner und E. Thiel (2) untersuchten das ätherische Oel der Früchte der in Arcadien einheimischen *Abies Reginae Amaliae.* Die Früchte liefern bei der Destillation mit Wasser etwa 18 pC. des farblosen, angenehm citronenartig riechenden Oels von dem spec. Gew. 0,868 und dem Siedepunkt 156 bis 192°. Es bewirkt eine schwache Ablenkung des polarisirten Lichts nach links, entspricht der Formel $C_{20}H_{16}$ und verharzt leicht an der Luft, indem es dabei kräftiger ozonisirend wirkt, als das gewöhnliche Terpentinöl. Jod löst sich in dem Oel ohne Erhitzung auf und salzs. Gas wird von demselben unter Bildung einer flüssig bleibenden Verbindung, $C_{20}H_{16}$, HCl, absorbirt.

Wermuthöl.

Nach Marcé (3) bewirkt das ätherische Oel des Wermuths vorübergehend in der Gabe von 2 bis 3 Grm. Zittern, Betäubung, Stumpfsinn u. s. w.; bei 3 bis 8 Grm.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 507. — (2) J. pr. Chem. XCII, 109; Chem. Centr. 1865, 95; Bull. soc. chim. [2] II, 463. — (3) Compt. rend. LVIII, 628; Bull. soc. chim. [2] II, 68.

clonische Convulsionen mit unfreiwilligen Entleerungen und Schäumen vor dem Munde. Aehnliche Erscheinungen treten auch bei zu häufigem Genufs von Wermuth-Liqueur ein.

Campher.

B. Tollens und R. Fittig (1) haben einige Versuche angestellt, deren Resultat mit der Annahme Berthelot's (2), der gewöhnliche Campher sei der Aldehyd des Borneocamphers, nicht in Einklang steht. Der gewöhnliche Campher geht durch Oxydation nicht in eine Säure von der Formel $Є_{10}H_{16}Θ_2$ (Berthelot's Camphinsäure) über; er wird durch verdünnte Salpetersäure oder durch zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure gar nicht angegriffen und durch concentrirte Salpetersäure in Camphersäure (und Camphresinsäure) verwandelt. Er verändert sich ferner nicht durch Einwirkung von Natriumamalgam bei Gegenwart von Alkohol oder Essigsäure und verbindet sich nicht mit zweifach-schwefligs. Alkalien. Durch Behandlung von Camphersäure (3) mit Jodphosphor und Wasser entsteht keine Camphinsäure, sondern (über 100°) ein schwarzer theerartiger Körper.

Helenin.

C. Hoyer (4) fand für das in der Wurzel von *Inula Helenium* vorkommende und durch Vermischen des heifsen alkoholischen Auszugs mit Wasser leicht zu gewinnende Helenin bei der Analyse eine procentische Zusammensetzung, auf welche er die Formel $C_{16}H_{14}O_5$ berechnet. Diese verlangt 12,8 pC. Kohlenstoff weniger und 0,8 pC. Wasserstoff mehr, als die von Gerhardt (5) auf Grund übereinstimmender Analysen aufgestellte Formel $C_{42}H_{28}O_6$. Das von Hoyer analysirte Helenin schmolz bei 75°.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 371; J. pr. Chem. XCIII, 115; Chem. Centr. 1864, 814; J. pharm. [3] XLVI, 310; Bull. soc. chim. [2] II, 457. — (2) Jahresber. f. 1858, 417 und in der im Jahresber. f. 1859, 478 citirten Abhandlung. — (3) Der Schmelzpunkt der Camphersäure liegt nach Tollens und Fittig zwischen 175 und 178°. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 544. — (5) Traité de Chim. org. IV, 297.

Bernstein.

E. Baudrimont (1) fand in dem Bernstein einen kleinen, zwischen 0,24 und 0,48 pC. variirenden Gehalt an Schwefel. Der Bernstein und namentlich der in Aether lösliche Theil desselben entwickelt diesen Schwefel bei der trockenen Destillation als Schwefelwasserstoff. In dem Copal- und Dammar-Harz läfst sich kein Schwefel nachweisen.

Farbstoffe. Munjistin, Purpurin und Alizarin.

J. Stenhouse (2) hat gefunden, dafs der im Handel *Munjeet* genannte ostindische Krapp (*Rubia munjista*) kein Alizarin, wohl aber Purpurin neben einem anderen orangegelben Farbstoff, dem *Munjistin*, enthält. Im gewöhnlichen Krapp findet sich das Munjistin nicht. Zur Darstellung dieser Farbstoffe kocht man wiederholt 1 Pfd. Munjeet 5 bis 6 Stunden lang mit einer Lösung von 2 Pfd. schwefels. Thonerde in 16 Pfd. Wasser (3) und säuert die durch Leinwand gegossene rothe Flüssigkeit mit Salzsäure an. Der nach 12stündigem Stehen abgeschiedene hellrothe Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt, wo sich Purpurin und Munjistin lösen, während ein dunkelgefärbter harzartiger Körper zurückbleibt. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs wird dem rothen Extract das Munjistin durch wiederholtes Auskochen mit wenig Was-

(1) Bull. soc. chim. [2] I, 328; im Ausz. Compt. rend. LVIII, 678; Instit. 1864, 132; J. pharm. [3] XLV, 403; Chem. Centr. 1864, 671; J. pr. Chem. XCII, 448. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 325; im Ausz. Lond. R. Soc. Proc. XII, 633; XIII, 86, 145; Bull. soc. chim. [2] III, 208; J. pharm. [3] XLVI, 157; Chem. Centr. 1864, 1045. — (3) Während des Siedens des Munjeets mit schwefels. Thonerde entwickelt sich eine beträchtliche Menge *Furfurol*. Der nämliche Körper läfst sich bei dem gewöhnlichen Verfahren, Garancin durch Kochen von gemahlenem Krapp mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure zu fabriciren, in jeder beliebigen Menge condensiren.

Munjistin, Purpurin und Alizarin.

ser (das, um das Purpurin weniger löslich zu machen, mit Essigsäure schwach angesäuert ist) entzogen und aus der hellgelben Lösung durch Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure gefällt. Durch wiederholtes Auflösen in heifsem, salzsäurehaltigem Weingeist und theilweises Abdestilliren des letzteren erhält man es rein. Auch durch siedendes Wasser läfst sich das Munjistin dem ostindischen Krapp entziehen, jedoch weniger vortheilhaft als auf dem angegebenen Wege. Schweflige Säure, wie sie E. Kopp für gewöhnlichen Krapp empfiehlt, ist dazu nicht verwendbar. Das Munjistin krystallisirt in glänzenden, goldgelben Tafeln, die sich in heifsem Wasser mit hellgelber Farbe leicht lösen und beim Erkalten gallertartig oder flockig wieder abscheiden; die weingeistige Lösung wird durch Wasser nicht gefällt. Die Lösung in kohlens. Natron ist hellroth, die in Ammoniak bräunlichroth, die in Aetznatron carmoisinroth. Durch Thonerde wird der wässerigen oder weingeistigen Lösung in der Siedehitze der Farbstoff vollständig entzogen. Beim Erhitzen schmilzt das Munjistin und erstarrt wieder krystallinisch. Es sublimirt leichter als Purpurin oder Alizarin in goldgelben Schuppen oder breiten flachen Nadeln. Durch Barytwasser wird es gelb, durch essigs. Blei hell carmoisinroth gefällt. Die Analyse des reinen Munjistins entspricht der Formel $C_{16}H_{6}O_{6}$, die der Bleiverbindung der Formel $5\,C_{16}H_{5}O_{5}, 6\,PbO$, analog dem Purpurinbleioxyd. Das von Stenhouse in dunkelcarmoisinrothen Nadeln erhaltene Purpurin führte bei der Analyse zur Formel $C_{18}H_{6}O_{6}$. Von dem ihm sonst ähnlichen Rubiacin unterscheidet sich das Munjistin, aufser der Löslichkeit und der Zusammensetzung, durch das (von Stokes untersuchte) optische Verhalten der Lösungen. Die verdünnte Lösung des Munjistins in kohlens. Natron ist roth, ins Röthlich-Orangefarbene neigend; die des Rubiacins ist claretweinroth. Beide Lösungen zeigen ein einzelnes Minimum in dem Spectrum; aber während sich diefs in dem Rubiacin-Spectrum etwa von D zu F er-

Munjistin, Purpurin und Alizarin.

streckt, geht es in dem der Munjistinlösung von ziemlich weit unterhalb D bis beträchtlich oberhalb F, so dafs die verschiedene Lage des Absorptionsstreifens unzweifelhaft ist. Die ätherische Lösung des Munjistins zeigt starke gelbgrüne, die des Rubiacins orangegelbe Fluorescenz. In concentrirter kalter Schwefelsäure löst sich das Munjistin zu einer hell orangefarbenen Flüssigkeit, welche beim Erhitzen sich kaum schwärzt oder schweflige Säure entwickelt; die wässerige Lösung giebt mit Bromwasser ein schwerlösliches, nicht gut rein zu erhaltendes Substitutionsproduct. Die Lösung des Farbstoffs in concentrirter Salpetersäure liefert beim Verdampfen, neben wenig Oxalsäure, fast nur Phtalsäure, deren Anhydrid, $C_{16}H_4O_6$, durch wiederholte Sublimation in langen, irisirenden, vierseitigen Prismen erhalten wird (1). — Das Munjistin färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge hell orangefarben, bei Eisenbeize bräunlichpurpurn und bei Türkischrothbeize tief orange. Das aus Munjeet bereitete Garancin hat etwa ein halb so grofses Färbevermögen, als das aus gutem Krapp bereitete; die damit hervorgerufenen Farben sind zwar lebhafter als die Krappfarben, aber da das Alizarin fehlt, weniger dauerhaft. Durch Einwirkung von Ammoniak wird das Munjistin zum gröfseren Theil in eine braune humusartige Substanz verwandelt, neben wenig eines unkrystallisirbaren, ungebeizte Seide bräunlich orange färbenden Körpers.

Stenhouse (2) bestätigt ferner, wie schon oben erwähnt, für das von Ihm aus Munjeet dargestellte Purpurin die Formel $C_{18}H_6O_6$. Bei mehrwöchentlicher Einwirkung von verdünntem Ammoniak und Luft in der

(1) Zur Darstellung von Phtalsäure eignen sich nach Stenhouse auch die bei der Darstellung des Munjistins im Schwefelkohlenstoff ungelöst bleibende rothe harzartige Thonerdeverbindung, sowie die aus sog. grünem Alizarin in ähnlicher Weise bei der Extraction des Alizarins erhaltene grüne harzartige Substanz. — (2) In der S. 588 angef. Abhandl.

Munjistin Purpurin und Alizarin.

Wärme verwandelt sich dasselbe in einen Seide und Wolle ohne vorheriges Beizen schön rosenroth färbenden Körper; gebeizte Gewebe aus Pflanzenfaser färben sich damit nicht. In concentrirtem Ammoniak löst sich das Purpurin unter Wärmeentwickelung (bis auf 20°) zu einer Flüssigkeit, welche einen dem Orceïn analogen, von Stenhouse *Purpurein* genannten Körper gelöst enthält. Man erhält dasselbe durch Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze, Lösen des ausgewaschenen Niederschlags in heifsem Weingeist, Vermischen der filtrirten Lösung mit siedender, 1 bis 2 procentiger Schwefelsäure und nochmaliges Umkrystallisiren des abgeschiedenen Körpers aus siedender sehr verdünnter Schwefelsäure. Das Purpureïn krystallisirt in Nadeln, welche unter dem Mikroscop carmoisinroth, im reflectirten Licht grün erscheinen. Es ist fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und kalten verdünnten Säuren, nur wenig löslich in Aether und kaltem Wasser, löslicher in heifsem Wasser und sehr leicht löslich in Weingeist und verdünntem wässerigem Alkali. Aus der Lösung in kalter concentrirter Schwefelsäure wird es durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. Die wässerige Lösung wird durch Chlornatrium (ähnlich wie das Orceïn) gefällt; Chlorzink giebt damit einen rothen, Quecksilberchlorid einen purpurfarbigen gallertartigen und salpeters. Silber einen tiefbraunen Niederschlag. Aus der Analyse berechnet Stenhouse die Formel $C_{66}H_{20}N_2O_{20}$. Die Lösung des Purpureïns in Aether oder in essigsäurehaltigem Alkohol zeigt nach Stokes Absorptionsstreifen, welche von denen des Purpurins nach der Lage verschieden, aber nach dem Character ihnen ähnlich sind. Aus der Lösung des Purpureïns in Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. scheidet sich beim Erkalten *Nitropurpureïn* in scharlachrothen Prismen aus, welche sich nicht in Schwefelkohlenstoff, Aether und Wasser, kaum in Weingeist, aber in heifser Salpetersäure lösen. Die Lösung des Purpureïns in wässerigem Weingeist giebt, wie das Alizarin, mit Bromwasser einen gelben

Munjistin, Purpurin und Alizarin.

amorphen Niederschlag, während das verdampfte Filtrat erst nach dem Erkalten eine geringe Menge eines braunen harzigen Pulvers absetzt.

Nach P. Schützenberger und H. Schiffert (1) läfst sich das nach E. Kopp's Verfahren (2) aus Elsässer Krapp dargestellte Purpurin durch Lösungsmittel (Benzol und Alkohol) in nachstehende, unter sich wie vom Alizarin verschiedene Farbstoffe zerlegen :

1. Purpurin (Oxyalizarin) . . . . $\Theta_{20}H_{12}\Theta_7$
2. Pseudopurpurin (Trioxyalizarin) . . $\Theta_{20}H_{12}\Theta_9$
3. Orangerother Farbstoff (Oxyalizarinhydrat) $\Theta_{20}H_{16}\Theta_9$
4. Gelber, mit Alizarin isomerer Farbstoff $\Theta_{20}H_{12}\Theta_6$.

Das *Purpurin* ist wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Alkohol und krystallisirt daraus in feinen dunkelrothen, nur unter theilweiser Zersetzung sublimirbaren Nadeln. Das *Pseudopurpurin* ist fast unlöslich in siedendem Alkohol, aber löslich in heifsem Benzol und daraus in feinen ziegelrothen Nadeln krystallisirend. Der *orangerothe* Farbstoff löst sich nicht in Benzol, aber sehr leicht in Alkohol und scheidet sich daraus bald als käsige Masse, bald in orangerothen Blättchen ab. Beide Farbstoffe verwandeln sich durch Sublimation (unter Rücklassung von viel Kohle) oder durch Erhitzen mit Alkohol auf 180 bis 200° in Purpurin. Der *gelbe* Farbstoff ist löslich in Alkohol und in Benzol und sublimirt fast unzersetzt. Derselbe entsteht auch aus Purpurin, Pseudopurpurin oder dem orangerothen Farbstoff durch Erhitzen mit Jodphosphor und Wasser auf 180° oder leichter durch Einwirkung von Zinnsalz in siedender alkalischer Lösung. Verbindungen des Purpurins mit Natron oder Kali erhält man als krystallinischen, fast schwarzen Niederschlag, durch Vermischen

(1) Aus dem Bull. de la soc. industr. de Mulhouse 1864, 70 in J. pharm. [3] XLV, 360; Dingl. pol. J. CLXXVI, 78; Chem. Centr. 1865, 541; mit den analytischen Resultaten : Bull. soc. chim. [2] IV, 12. — (2) Jahresber. f. 1861, 938.

Munjistin, Purpurin und Alizarin.

alkoholischer Lösungen des Farbstoffs und der genannten Alkalien. Durch Erhitzen dieser Verbindungen mit Jodäthyl und Alkohol auf 150° bilden sich rothe krystallinische, in Alkohol wenig lösliche Körner von *Aethylpurpurin*, $C_{20}H_{11}(C_2H_5)O_7$. Eine frisch bereitete ammoniakalische Lösung von Purpurin läfst auf Zusatz von Salzsäure den unveränderten Farbstoff fallen; aber schon nach eintägigem Stehen oder rascher nach dem Erhitzen der ammoniakalischen Flüssigkeit auf 100° erzeugt die Säure einen dunkelvioletten Niederschlag von *Purpuramid*, $C_{20}H_{13}NO_6$, welches sich mit dunkel-violettrother Farbe in Alkohol löst und daraus in dem Murexid ähnlichen Krystallen anschiefst. Es färbt Seide und Wolle ohne Mitwirkung von Beizen amaranthroth. — Für das Alizarin nimmt Schützenberger in Folge erneuter Analysen die (verdoppelte) frühere Formel $C_{20}H_{12}O_6$ an.

Das von Anderson (1) aus dem Morindin (dem Farbstoff von *Morinda citrifolia*) durch Sublimation erhaltene und schon von Rochleder (2) als wahrscheinlich mit dem Alizarin identisch betrachtete *Morindon* ist nach Stenhouse (3) in der That nichts anderes als Alizarin. Die ätherische Lösung zeigt, wie die des Alizarins, nach Stokes' Versuchen, dieselbe Absorption der brechbarsten Strahlen und auch die Lösung in kohlens. Natron verhält sich optisch der des Alizarins ganz gleich. Beim Kochen der Morindawurzel mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt sich das Morindin ebenfalls in Alizarin; es entsteht jedoch gleichzeitig eine grofse Menge brauner harzartiger Materie, die den Werth des Farbstoffs verringert.

P. Bolley (4) hat nachgewiesen, dafs die von

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 749. — (2) Jahresber. f. 1851, 548. — (3) Chem. Soc. J. [2] II, 333; Chem. Centr. 1865, 528. — (4) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 174; Dingl. pol. J. CLXXI, 446; J. pr. Chem. XCI, 229; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 728; J. pharm. [3] XLV, 360.

Manjistin, Purpurin und Alizarin.

Strecker und Wolff für das Alizarin und Purpurin aufgestellten und allgemein angenommenen Formeln nicht der wahre Ausdruck der Zusammensetzung beider Krappfarbstoffe sein können. Abgesehen davon, dafs die vorhandenen Analysen des Alizarins einen gröfseren Gehalt an Wasserstoff ergaben, als die Formel $C_{20}H_6O_6$ verlangt, sollten neben Phtalsäure entsprechend den Gleichungen :

$$C_{20}H_6O_6 + 2\,HO + O_8 = C_{16}H_6O_8 + C_4H_2O_8$$
$$C_{18}H_6O_6 + HO + O_6 = C_{16}H_6O_8 + C_2HO_4$$

durch Einwirkung von Salpetersäure aus dem Alizarin 20 pC., aus dem Purpurin aber nur etwa 11 pC. des Kohlenstoffgehalts in Oxalsäure übergehen. Bolley fand nun, dafs bei beiden Farbstoffen durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. bei 100° nur annähernd 5 pC. des Kohlenstoffs in Oxalsäure verwandelt werden. Aufser Phtalsäure und Oxalsäure bildet sich hierbei stets eine gelbe Nitroverbindung, deren weingeistige Lösung durch Kali roth gefärbt wird. Hiervon ausgehend und gestützt auf eine erneute Analyse von reinem, bei 110° getrocknetem Purpurin (welche im Mittel 68,01 pC. Kohlenstoff und 3,58 pC. Wasserstoff ergab) hält es Bolley für wahrscheinlich, dafs das Alizarin mit der Formel $C_{40}H_{14}O_{12}$ oder $C_{40}H_{13}O_{12}$ sich zum Purpurin, $C_{20}H_6O_6$ oder $C_{40}H_{12}O_{12}$, verhalte wie das Indigweifs zum Indigblau. Eine Umwandlung des Alizarins in Purpurin, durch Einwirkung von Chlor oder Uebermangansäure in alkalischer Lösung, gelingt indessen nicht und eben so wenig erleidet das Alizarin durch Gährung eine Veränderung. Der wesentliche Vorgang bei der Gährung des Krapps, bei seiner Behandlung mit Säuren oder bei der Bereitung des s. g. Pincoffins (durch Dämpfen) scheint in der Spaltung des Rubians (Ruberythrinsäure), unter gleichzeitiger Bildung von Alizarin und Purpurin, nicht aber in einer Umwandlung des Alizarins in Purpurin zu bestehen.

Munjistin, Purpurin und Alizarin.

Stenhouse (1) fand, wie früher schon Schützenberger und Paraf (2), dafs durch Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin eine dem Purpureïn analoge Substanz, das *Alizareïn* entsteht. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers fehlt noch. Die mit 6 bis 8 Th. Wasser vermischte, heifs gesättigte, alkoholische Lösung des Alizarins giebt mit 1 bis 1¹/₃ Th. Bromwasser einen hellgelben amorphen Niederschlag, während aus dem Filtrat, nach dem Verjagen des Weingeistes, feine orangefarbene Nadeln sich absetzen, deren Zusammensetzung der Formel $C_{60}H_{16}Br_2O_{18} = C_{20}H_6O_6, 2\,C_{20}H_5BrO_6$ entspricht. Dieses *Bromalizarin* ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff, und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten des letzteren in dunkelbraunen Klümpchen ab. Mit Natron wird dasselbe purpurroth wie das Alizarin; es färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge bräunlichroth und seine Lösung in kalihaltigem Alkohol zeigt, nach Stokes, drei Absorptionsstreifen von gleichem Aussehen, die, wie es scheint, ein wenig näher nach dem rothen Ende zu liegen und kaum von denen des Alizarins zu unterscheiden sind.

Brasilin.

Das von Chevreul aus dem Brasilienholz (*Caesalpinia echinata*) dargestellte Brasilin findet sich nach Bolley und Greiff (3) auch im Sapanholz, sofern ein in käuflichem Sapanholzextract bei längerem Stehen gebildeter krystallinischer Bodensatz im Wesentlichen aus diesem Farbstoff bestand. Es schiefst beim Verdunsten der Lösung in absolutem Alkohol in heller oder dunkler gelben Krystallen an, die entweder hexagonal (Rhomboëder), oder monoklinometrisch (kurze, schiefe rhombische Säulen) sind. Es löst sich mit röthlicher Farbe in Wasser, Weingeist und Aether, färbt sich mit Spuren von Ammoniak oder

(1) In der S. 538 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1862, 496. — (3) J. pr. Chem. XCIII, 351; Dingl. pol. J. CLXXVI, 50; Chem. Centr. 1865, 473; Bull. soc. chim. [2] III, 140.

Brasilin.

fixen Alkalien intensiv carminroth, ohne damit krystallisirte Verbindungen einzugehen; jedoch wurden beim langsamen Verdunsten der weingeistigen Lösung neben bernsteingelben Krystallen auch dunkle grünglänzende Flimmer erhalten, welche mit Aetzkali Ammoniak entwickelten. Das aus absolutem Alkohol krystallisirte Brasilin ist wasserfrei, schon oberhalb 130° zersetzbar und entspricht der Formel $C_{44}H_{20}O_{14}$; das aus gewöhnlichem Weingeist oder Aldehyd krystallisirte ist wasserhaltig und bildet stroh- bis goldgelbe, kleine monoklinometrische Nadeln von der Formel $C_{44}H_{20}O_{14} + 3\,HO$. Beim Trocknen werden diese Krystalle unter Verlust von 6,6 pC. Wasser braun. Aus der Lösung des Brasilins in zweifach-schwefligs. Natron krystallisirt eine farblose schwefelhaltige Verbindung, deren Zusammensetzung nicht constant zu sein scheint. Während der Farbstoff des Fernambukholzes (Hämatoxylin) nach Erdmann's Angabe mit Salpetersäure Oxalsäure liefert, entsteht bei gleicher Behandlung aus Brasilin Pikrinsäure; diese Differenz in dem Verhalten entspricht der Zusammensetzungsdifferenz beider Farbstoffe, wie sich aus den nachstehenden Formeln ergiebt :

Brasilin		Hämatoxylin		Phenylalkohol
$C_{44}H_{20}O_{14}$	=	$C_{32}H_{14}O_{12}$	+	$C_{12}H_6O_2$.

Farbstoff des Orlean.

Bolley (1) hat durch Mylius auch den rothen harzartigen Farbstoff des Orlean, das *Bixin*, im reinen Zustande darstellen und analysiren lassen. Die Gewinnung geschah im Wesentlichen nach dem von Piccard (2) angegebenen Verfahren, jedoch mit der Abänderung, daſs der in Aether schwerlösliche Theil des alkoholischen Orleanextracts (als die gröſsere Menge des Farbstoffs enthaltend) nach wiederholter Behandlung mit heiſsem Aether

(1) Schweiz. polyt. Zeitschr. IX, 184; J. pr. Chem. XCIII, 359; Chem. Centr. 1865, 400; Bull. soc. chim. [2] III, 230. — (2) Jahresber. f. 1861, 709.

in alkoholischer Lösung mit Bleizucker gefällt und der (nach Zersetzung des ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff) dem Schwefelblei mit heifsem Alkohol entzogene Farbstoff durch Wasser abgeschieden wurde. Das reine Bixin ist zinnoberroth, bei 145° noch nicht schmelzbar, amorph, kaum löslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Weingeist und in Aether, leicht löslich in heifsem Weingeist, sowie in Alkalien. Verdünnte Schwefel- oder Salzsäure sind ohne Einwirkung, verdünnte Salpetersäure ändert die Farbe in Gelb und concentrirte Salpetersäure erzeugt einen durch Wasser ausfällbaren, gelben, nach Moschus riechenden Körper. Die Analyse des Bixins entspricht der Formel $C_{10}H_6O_4$; das Moleculargewicht war nicht bestimmbar.

Brauner Farbstoff der Soga-Rinde.

Bolley (1) hat ferner über den braunen Farbstoff der Soga- (Zoga- oder Coua-)Rinde Mittheilungen gemacht. Die rothbraune, in Java in der Färberei und Gerberei und namentlich zur Herstellung der Batiks (javanischer Schutzpappeartikel) verwendete Rinde stammt wahrscheinlich von *Rhizophora Candle* (2) und ist der Rinde der in Brasilien einheimischen *Rhizophora Mangle* sehr ähnlich. Das etwa 30 pC. der Rinde betragende, braune wässerige Extract enthält eine nicht in Aether, aber leicht in Alkohol lösliche, in ihrem Verhalten der Kinogerbsäure am nächsten stehende Substanz, deren Reindarstellung nicht gelang. Dieselbe löst sich mit rothbrauner Farbe in Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder abgeschieden; die wässerige Lösung wird durch Leim röthlich, durch Eisenchlorid schwarzgrün, durch Bleizucker braunroth und durch einfach-chroms. Kali rehbraun gefällt. Beim Kochen mit Säuren scheint, jedoch nur spurweise, Zucker zu ent-

(1) Schweiz. polyt. Zeitschr. IX, 135; J. pr. Chem. XCIII, 361; Chem. Centr. 1865, 431; Bull. soc. chim. [2] III, 228. — (2) Nach einer Privatmittheilung von Dr. de Vrij stammt die fragliche Rinde von einer in Banka einheimischen, noch unbekannten Pflanze ab.

stehen, neben einem gummiartigen, der Melangerbsäure ähnlichen Product. Bei der trockenen Destillation des Extracts bildet sich etwas Pyrogallussäure. — Färbeversuche ergaben bei mit chroms. Kali behandelter Baumwolle oder Wolle ein reines Zimmtbraun; mit Zinnchlorid oder Alaun gebeizte Stoffe färbten sich hellbraun, mit Eisenbeize grünlichschwarz.

β Erythrin.

N. Menschutkin (1) hat aus einer kleinen, nicht völlig entwickelten Varietät der *Roccella fuciformis* einen Flechtenstoff dargestellt, welchen er als *β Erythrin* bezeichnet. Man erhält es durch zweimaliges halbstündiges Maceriren der Flechte mit lauwarmem, verdünntem Kalkwasser, Fällen der vereinigten Auszüge mit Salzsäure und Auflösen des abfiltrirten, gallertartigen Niederschlags in nicht über 50° erwärmtem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle. Aus dem Filtrat setzt sich das noch mehrmals umzukrystallisirende β Erythrin als weifses krystallinisches Pulver ab, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O$ entspricht. Es ist löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser und wird in der Siedehitze durch Alkohol oder Wasser zersetzt. Im unreinen und feuchten Zustande röthet es sich an der Luft; mit Chlorkalk färbt es sich vorübergehend roth; die Lösung in Barytwasser enthält nach der Behandlung mit Kohlensäure kein Barytsalz; die Lösung in Ammoniak giebt mit salpeters. Silber einen röthlichen, leicht reducirbaren Niederschlag. Bleiessig giebt eine gallertartige, annähernd der Formel $C_{21}H_{20}Pb_4O_{10}$ entsprechende Fällung. Erhitzt man die alkoholische Lösung des β Erythrins 4 bis 5 Stunden lang zum Sieden, so entweicht etwas Kohlensäure und der braune, unter Zusatz von Thierkohle in Wasser gelöste Rückstand liefert zuerst Krystalle von orsellins. Aethyl, $C_8H_7(C_2H_5)O_4$, und beim Verdampfen concentrisch gruppirte Nadeln von *β Picroerythrin*, $C_{12}H_{16}O_6$:

(1) Bull. soc. chim. [2] II, 424.

β Erythrin.

β Erythrin — Alkohol — Orsellins. Aethyl — β Picroerythrin

$$C_{21}H_{24}O_{10} + C_2H_6O = C_8H_7(C_2H_5)O_4 + C_{13}H_{16}O_6 + H_2O.$$

Die nur unbedeutende Kohlensäureentwickelung rührt von einer secundären Zersetzung der Orsellinsäure her, bei welcher sich gleichzeitig etwas Orcin bildet. Kocht man das β Erythrin mit Wasser, so scheidet sich beim Erkalten Orsellinsäure ab. Das β Picroerythrin ist sehr leicht löslöch in Wasser, in Alkohol und in Alkalien, aber unlöslich in Aether; es reagirt schwach sauer und färbt sich ebenfalls, jedoch schwächer als das β Erythrin, mit Chlorkalk roth; die ammoniakalische Lösung wird durch Bleiessig weifs gefällt; salpeters. Silber giebt einen röthlichen, bald sich schwärzenden Niederschlag. Brom giebt in der wässerigen Lösung eine gelbe, in Aether lösliche und daraus nicht krystallisirbare Fällung. Beim Kochen des β Picroerythrins mit heifs gesättigtem Barytwasser bildet sich kohlens. Baryt und das nahezu mit Schwefelsäure ausgefällte Filtrat setzt beim Verdampfen eine fast weifse, krystallinische Masse ab, die an Aether β Orcin abgiebt, während Erythrit ungelöst bleibt :

β Picroerythrin — β Orcin — Erythrit

$$C_{13}H_{16}O_6 + 2\,H_2O = C_8H_{10}O_2 + C_4H_{10}O_4 + CO_2.$$

Für die Spaltung der Lecanorsäure in Orsellinsäure, des Erythrins in Orsellinsäure und Picroerythrin und des letzteren in Erythrit und Orsellinsäure giebt Menschutkin (ähnlich wie Luynes, vgl. S. 502) die Gleichungen :

Lecanorsäure — Orsellinsäure

$$\left.\begin{matrix} C_8H_6O_2 \\ C_8H_6O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3 + H_2O = 2\left(\left.\begin{matrix} C_8H_6O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2\right)$$

Erythrin — Picroerythrin — Orsellinsäure

$$\left.\begin{matrix} (C_4H_6)^{IV} \\ (C_8H_6O_2)_2'' \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_6 + H_2O = \left.\begin{matrix} C_4H_6 \\ C_8H_6O_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_5 + \left.\begin{matrix} C_8H_6O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Picroerythrin — Erythrit — Orsellinsäure

$$\left.\begin{matrix} C_4H_6 \\ C_8H_6O_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_5 + H_2O = \left.\begin{matrix} C_4H_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix} C_8H_6O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Von der Annahme ausgehend, dafs bei der Spaltung des β Picroerythrins das β Orcin aus Everninsäure, $C_9H_{10}\Theta_4$, entstehe, ergeben sich dann für β Erythrin und β Picroerythrin die Formeln :

$$\underset{\beta\text{ Erythrin}}{\left.\begin{array}{l} C_4H_6 \\ C_9H_8\Theta_2 \\ C_8H_6\Theta_2 \\ \quad H_4 \end{array}\right\}\Theta_6} = \underset{\beta\text{ Picroerythrin}}{\left.\begin{array}{l} C_4H_6 \\ C_9H_8\Theta_2 \\ \quad H_2 \end{array}\right\}\Theta_4} + \underset{\text{Orsellinsäure}}{\left.\begin{array}{l} C_8H_6\Theta_2 \\ \quad H_2 \end{array}\right\}\Theta_2}.$$

$$\underset{\beta\text{ Picroerythrin}}{\left.\begin{array}{l} C_4H_6 \\ C_9H_8\Theta_2 \\ \quad H_2 \end{array}\right\}\Theta_4} + H_2\Theta = \underset{\text{Erythrit}}{\left.\begin{array}{l} C_4H_6 \\ \quad H_4 \end{array}\right\}\Theta_4} + \underset{\text{Everninsäure}}{\left.\begin{array}{l} C_9H_8\Theta_2 \\ \quad H_2 \end{array}\right\}\Theta_2}.$$

Orcin. Beim Vermischen von Chlorjod mit einer verdünnten, im Ueberschufs bleibenden Auflösung von Orcin entsteht, nach J. Stenhouse (1), ein gelbbrauner klebender Niederschlag, der nach einiger Zeit hart und brüchig wird. Behandelt man denselben nach dem Trocknen mit heifsem Schwefelkohlenstoff, so bleibt ein dunkelbrauner harzartiger Körper ungelöst, während aus der Lösung nach dem Abdestilliren des meisten Schwefelkohlenstoffs *Trijodorcin*, $C_{14}H_5J_3O_4$, herauskrystallisirt. Dasselbe bildet, mit kaltem Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt, grofse spröde, bräunliche, dem Chlorbaryum ähnliche Tafeln. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und in Schwefelkohlenstoff, etwas weniger in Alkohol. Bei 100° färben sich die Krystalle braun; in Alkalien sowie in Salpetersäure lösen sie sich unter Zersetzung.

In Berührung mit gasförmigem oder flüssigem Ammoniak und Luft geht das Orcin, nach V. de Luynes (2), in der Kälte wie in der Wärme in einen Farbstoff über, der alle Eigenschaften des Orceïns hat. Er färbt bei Gegenwart von Alkalien dauerhafter als Orseille, aber die durch Säuren erzeugte rothe Nuançe hat nicht den Glanz

(1) In der S. 848 angef. Abhandl. — (2) Instit. 1864, 118, 141.

und die Frische der Orseille. Durch Kalk und Eisenvitriol oder durch Zucker und alkoholische Kalilauge wird das Orceïn wie Indig reducirt.

Lackmus. Luynes (1) hat ferner nachgewiesen, dafs der Lackmusfarbstoff, in ähnlicher Weise wie das Orceïn, aus dem Orcin dargestellt werden kann. Erwärmt man Orcin mit 1 Th. wässerigem Ammoniak, 25 Th. krystallisirtem kohlens. Natron und 5 Th. Wasser 4 bis 5 Tage lang in unvollkommen verschlossenen Kolben und unter öfterem Umschütteln auf 60 bis 80° und übersättigt alsdann die dunkel blauviolett gewordene Flüssigkeit schwach mit Salzsäure, so fällt der reine Lackmusfarbstoff nieder. Derselbe trocknet zu unregelmäfsigen Massen von metallischem Reflex ein; er ist in kaltem Wasser nur wenig löslich und ertheilt ihm eine weinrothe, mit Säuren zwiebelroth, mit Alkalien blauviolett werdende Farbe. In Alkohol löst er sich sehr leicht mit rother, in Aether mit gelber Farbe; in Benzol, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit reicher blauvioletter, beim Verdünnen mit viel Wasser hellroth werdender Farbe. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung ist ein äufserst empfindliches Reagens auf Alkalien; die damit entstehende blaue Flüssigkeit verhält sich gegen Säuren (auch gegen Schwefelwasserstoff, glas- oder porcellanartige arsenige Säure, Borsäure) wie die gewöhnliche Lackmustinctur. Im trockenen Zustande erhitzt verkohlt der Lackmusfarbstoff unter Entwickelung von Ammoniak. Vermischt man die Lösung in Aether mit einer ätherischen Lösung von Ammoniak, so entsteht ein in Wasser sehr leicht löslicher, bei 60 bis 80° Ammoniak entwickelnder Niederschlag.

St. Meunier (2) beobachtete, dafs sich Lackmus-

(1) Compt. rend. LIX, 49; Instit. 1864, 141; J. pharm. [4] I, 141; Chem. Centr. 1865, 127; Chem. News XI, 149. — (2) Compt. rend. LIX, 591; J. pharm. [3] XLVI, 352; Bull. soc. chim. [2] III, 144.

tinctur in einer langen und engen Röhre nach einiger Zeit entfärbt. Zusatz von etwas Salzsäure beschleunigt, Alkohol oder Quecksilberchlorid verzögern die Entfärbung. Da dieselbe durch Zink und Säure sehr rasch bewirkt wird und die entfärbte Flüssigkeit beim Schütteln mit Luft ihre Farbe wieder erlangt, so vermuthet Meunier, die Entfärbung in der Röhre sei Folge einer Reduction des Farbstoffs durch in der Flüssigkeit entstehende (und auch wahrgenommene) Schimmelpflanzen.

Resorcin. H. Hlasiwetz und L. Barth (1) haben aus Galbanum- und Ammoniakharz durch Einwirkung von schmelzendem Kali einen dem Orcin homologen und deſshalb *Resorcin* genannten Körper erhalten. Zu seiner Darstellung schmilzt man Galbanumharz, das durch Alkohol von gummösen Bestandtheilen befreit ist, mit Kalihydrat, bis die Masse homogen ist, übersättigt dann mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt und schüttelt das Filtrat mehrmals mit Aether. Die ätherische Lösung hinterläſst beim Verdunsten einen Rückstand, der bei der Destillation zuerst eine wässerige, nach Buttersäure riechende Flüssigkeit und dann einen öligen, rasch krystallinisch erstarrenden Körper liefert. Letzterer wird zur Entfernung fetter Säuren entweder wiederholt umdestillirt, oder nach dem Uebersättigen mit Baryt nochmals in Aether gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Das so gewonnene Resorcin, $\mathrm{C_6H_6O_2}$, ist geruchlos, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 99°, der Siedepunkt bei 271°; Dampfdichte 3,82 (gef. 4,10). Die beim Aufbewahren röthlich werdenden Krystalle gehören, wie die des Orcins, dem rhombischen System an und erschei-

(1) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 208; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 354; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 208; im Ausz. J. pr. Chem. XCI, 258; Chem. Centr. 1864, 806; J. pharm. [3] XLVI, 148; Instit. 1864, 119; Bull. soc. chim. [2] III, 205; Ann. ch. phys. [4] IV, 496.

Resorcin.

nen tafelartig oder als kurze dicke Säulen. Die Reaction ist neutral, der Geschmack intensiv und unangenehm süfs. Eisenchlorid giebt mit der wässerigen Lösung eine dunkelviolette, durch Ammoniak wieder verschwindende, Chlorkalk eine wenig beständige violette Färbung. Eine mit Ammoniak versetzte Lösung wird an der Luft rosenroth, dann bräunlich, beim Verdunsten in gelinder Wärme grün, zuletzt dunkelblau und durch Säuren wieder dunkelroth. Salpeters. Silber und alkalische Kupferlösung werden beim Kochen durch Resorcin reducirt. Beim Vermischen der wässerigen Lösung mit Bromwasser scheidet sich *Bromresorcin*, $\text{Ɵ}_6H_3Br_3\Theta_2$, in kleinen voluminösen Nadeln aus, welche sich leicht in Alkohol und nur schwer in kaltem Wasser lösen. Das Resorcin ist isomer mit Brenzcatechin und Hydrochinon; für seine Homologie mit Orcin spricht, aufser dem angeführten Verhalten, auch der um 19° niedrigere Siedepunkt (Orcin siedet bei 290°). Neben Resorcin entstehen beim Schmelzen von Galbanum- oder Ammoniakharz mit Kalihydrat auch Oxalsäure und eine nicht unbeträchtliche Menge einer flüchtigen fetten Säure.

Vulpinsäure.

W. Stein (1) fand in der an den Sandsteinfelsen der sächsischen Schweiz und bei Zittau häufig vorkommenden gelben Wandflechte (welche von Reichenbach nicht als völlig identisch mit der an Bäumen wachsenden *Parmelia parietina* betrachtet wird) eine gelbe Flechtensäure, welche Er anfänglich als *Chrysopikrin* bezeichnete, die aber später sowohl von Stein selbst (2), wie auch von Bolley (3), als identisch mit Vulpinsäure (4) erkannt wurde. Die Säure läfst sich der Flechte mittelst Schwefel-

(1) J. pr. Chem. XCI, 100; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 97; Arch. Pharm. [2] CXVIII, 280; Chem. Centr. 1864, 556; Bull. soc. chim. [2] II, 145; J. pharm. [3] XLV, 462. — (2) J. pr. Chem. XCIII, 366; Zeitschr. Chem. 1865, 47; Chem. Centr. 1865, 432; Bull. soc. chim. [2] II, 298. — (3) J. pr. Chem. XCIII, 354; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 750; Chem. Centr. 1865, 432; Bull. soc. chim. [2] III, 142. — (4) Jahresber. f. 1859, 297.

Vulpinsäure. kohlenstoff in fast reinem Zustande entziehen und krystallisirt daraus mit der Farbe des zweifach-chroms. Kali's. Sie schmilzt theilweise bei 105°, vollständig bei 140°, sublimirt in gelben Nadeln, löst sich in 376 Th. kaltem und 200 Th. siedendem 80procentigem Alkohol und verhält sich übrigens ganz wie Vulpinsäure. Beim Kochen mit Chlorkalklösung bildet sich neben rothem Harz ein flüchtiges, aromatisch riechendes Oel. Bolley stellte die Vulpinsäure aus der *Cetraria vulpina* dar, welche sich in den Arvenbeständen der Walliser und Bündtner Alpen häufig findet. Sie krystallisirt nach Ihm aus Weingeist in grofsen gelben Krystallen, welche wie rhombische Octaëder aussehen, aber dem monoklinometrischen System angehören. Sie schmelzen bei 110°, sublimiren bei 120°, lösen sich bei 17° in 588 Th., in der Siedehitze in 88,3 Th. 90procentigem Alkohol, indem nach dem Erkalten auf 10° in 286 Th. des Alkohols 1 Th. gelöst bleibt. Weder Stein noch Bolley konnten die Bildung von Methylalkohol beim Kochen der Vulpinsäure mit Barytwasser wahrnehmen. Durch Natriumamalgam wird dieselbe in alkalischer Lösung allmälig entfärbt, unter Bildung eines durch Salzsäure abscheidbaren grünlichgelben Körpers, dessen weingeistige Lösung durch Leim und Brechweinstein gefällt und durch Eisenchlorid blau (nach Bolley grün) gefärbt wird.

Chrysinsäure. J. Piccard (1) hat in den Blattknospen verschiedener Pappelarten (*Populus nigra*, -*pyramidalis* und -*monolifera*) einen der Vulpinsäure nahestehenden Körper aufgefunden, welchen Er *Chrysinsäure* nennt, weil er sich mit concentrirter Schwefelsäure oder Alkalien goldgelb färbt. Zu seiner Darstellung fällt man den verdünnten weingeistigen Auszug der Knospen (zur theilweisen Entfernung harzartiger Materie) mit Bleiessig aus und verdampft das

(1) J. pr. Chem. XCIII, 369; Chem. Centr. 1865, 481.

Chrysinsäure.

mittelst Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschufs befreite Filtrat. Der Rückstand wird (zur Entfernung von Essigsäure und Salicin) mit Wasser gewaschen, in weingeistiger Lösung nochmals mit Bleiessig gefällt und das entbleite Filtrat sich selbst überlassen, wo die Chrysinsäure als weifses Pulver sich abscheidet, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol von einer klebrigen gelben Substanz befreit wird. Sie löst sich kaum in Wasser, nur wenig in Aether oder kaltem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus (bei sorgfältigem Abschlufs ammoniakalischer Dämpfe) in fast farblosen, dünnen zerbrechlichen Tafeln, deren Lösung durch Eisensalze schmutziggrün gefällt, durch Bleiessig (nicht aber durch Bleizucker) getrübt und durch Chlorkalk gelb oder orange gefärbt wird. Erst über 200° sublimirt die Säure, ohne vorherige Schmelzung, in feinen Nadeln und unter theilweiser Zersetzung. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{22}H_8O_6$. Die sehr leicht löslichen Salze des Kali's oder Ammoniaks krystallisiren in feinen Nadeln oder daraus bestehenden kugeligen Massen; das durch Fällung mit überschüssigem Barytwasser in der Siedehitze bereitete Barytsalz entspricht im Barytgehalt der Formel $C_{22}H_7BaO_6$. — Der von Hallwachs (1) aus den Knospen von *Populus nigra* erhaltene, mit Schwefelsäure sich ebenfalls gelb färbende Körper ist nach seiner Zusammensetzung und den übrigen Eigenschaften verschieden von der Chrysinsäure.

Chrysophansäure.

J. B. Batka (2) behandelt zur Darstellung von Chrysophansäure Rhabarber, Sennesblätter oder die Blumenblätter der Senna mit Aetzkali, fällt das Filtrat mit Salzsäure und löst den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag in Chloroform. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt der Farbstoff in rein gelben körnigen Krystallen zurück. — Die im Handel unter dem Namen

(1) Jahresber. f. 1857, 527. — (2) Chem. Centr. 1864, 622; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 411.

Phaeoretin und Erythroretin vorkommenden, aus Rhabarber dargestellten Körper sind nach Batka (1) nichts anderes als Chrysophansäure; ersteres im halbverkohlten Zustande, letzteres Rheitannsäure enthaltend.

Moringerbsäure. (Rufimorsäure.)

P. Bolley (2) hat dargethan, daſs R. Wagner's (3) Vermuthung, die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Moringerbsäure entstehende Rufimorinsäure sei identisch mit Carminsäure, irrig ist. Sie unterscheiden sich, abgesehen davon, daſs die Rufimorinsäure durch Kochen mit Alkalien wieder in Moringerbsäure übergeht, durch folgende Reactionen :

	Carminsäure	Rufimorinsäure
Barytwasser	violettrother N.	schmutzigrother N.
Bleizucker	violettrother N.	schmutzigrother N.
Zinnchlorid	ponceaurother N.	braunrother N.
Essigs. Thonerde	carmoisinrother N.	schmutzigbrauner N.
Ammoniak	violette Färbung	reinrothe Färbung
Zweifach-chroms. Kali	bräunliche Färbung	rothbraune Färbung

Die miſsfarbigen Niederschläge der Rufimorinsäure sind in der Färberei oder dem Zeugdruck nicht verwerthbar. R. Wagner (4) erklärt sich jetzt ebenfalls für die Verschiedenheit beider Körper. Sofern Er bei der Analyse der bei 110° getrockneten Rufimorsäure der Formel $C_{16}H_7O_9$ entsprechende Zahlen (54,8 pC. C und 4,0 pC. H) erhielt, vermuthet Er eine Beziehung derselben zu der ähnlichen Rufigallussäure Robiquet's, $C_{14}H_4O_8$.

Morin.

H. Hlasiwetz und L. Pfaundler (5) haben, im Anschluſs an die frühere Mittheilung (6) über die Darstellung des Morins und Maclurins, sowie über die Zusam-

(1) Chem. Centr. 1864, 958. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 187; J. pr. Chem. XCI, 242; Chem. Centr. 1864, 989; Bull. soc. chim. [2] II, 288. — (3) Jahresber. f. 1851, 422. — (4) Dingl. pol. J. CLXXI, 458; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 266; J. pr. Chem. XCI, 505; Chem. Centr. 1864, 989. — (5) J. pr. Chem. XCIV, 65; Chem. Centr. 1864, 865, 881; vorläuf. Anzeige J. pr. Chem. XCIII, 121; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 413; Instit. 1864, 405. — (6) Jahresber. f. 1863, 594.

mensetzung und die Spaltungsproducte des letzteren, auch das Morin und seine Beziehungen zum Maclurin und Quercetin näher untersucht. Das durch längeres Trocknen bei 100⁰ in einem Luftstrom oder durch Erhitzen auf 200 bis 250⁰ (bei etwa 300⁰ tritt theilweise Sublimation und Zersetzung ein) völlig entwässerte *Morin* entspricht der Formel $Є_{12}H_8Θ_5$; das *Morinhydrat* der Formel $Є_{12}H_8Θ_5 + H_2Θ$. *Morinkali*, $Є_{12}H_9KΘ_6$, krystallisirt aus der warmen Lösung in concentrirtem wässerigem kohlens. Kali in weichen gelben, nach dem Trocknen grünlichbraunen Nadeln, die sich nur aus kohlens. Kali umkrystallisiren lassen. Aehnlich verhält sich die Verbindung des Morins mit Natron. *Morinkalk*, $Є_{12}H_9CaΘ_6$, entsteht beim Vermischen von Morinkali mit Chlorcalcium als gelber Niederschlag. *Morinzink*, $Є_{12}H_9ZnΘ_6$, bildet sich beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Morin mit etwas Schwefelsäure und Zink, als citrongelbe, nicht in Wasser, aber in heifsem Alkohol lösliche Nadeln. In trockenem Ammoniakgas nimmt das Morin, unter Vermehrung des Gewichts um 12,3 pC., eine intensiv gelbe Farbe an. *Brommorin*, $Є_{12}H_7Br_3Θ_6$, bildet sich beim Zusammenreiben von Morin mit Brom und krystallisirt aus Alkohol in mikroscopischen, meist büschelförmig gruppirten Nadeln. Bringt man eine alkalische Lösung von Morin mit Natriumamalgam in Berührung, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst indigblau, dann grün, zuletzt gelb und nach beendigter Reaction enthält dieselbe nur Phloroglucin, dessen Bildung der Gleichung: $Є_{12}H_{10}Θ_6 + H_2 = 2\,Є_6H_6Θ_3$ entspricht. Versetzt man eine alkoholische, mit Salzsäure angesäuerte Morinlösung mit Natriumamalgam, so entsteht, indem die Flüssigkeit zuerst purpurroth wird, schliefslich ebenfalls nur Phloroglucin; verdampft man jedoch vor beendigter Reaction die vom Natriumamalgam abgegossene, intensiv purpurrothe Lösung auf dem Wasserbade, so scheiden sich purpurrothe Prismen eines Körpers ab, der dieselbe Zusammensetzung wie das Morin hat und defshalb als *Iso-*

Morin.

morin bezeichnet wird. Durch Erhitzen für sich oder in verdünnter alkoholischer Lösung, rascher durch Behandlung mit Alkalien verwandelt sich das rothe Isomorin (dessen mit Alaun versetzte Lösung einen characteristischen Dichroismus zeigt) auch bei völligem Luftabschlufs wieder in gewöhnliches Morin. Durch Einwirkung von schmelzendem Kali bildet sich aus dem Morin, neben etwas Oxalsäure, Phlorogluein.

Maclurin. Eine nicht zu concentrirte Lösung von Maclurin färbt sich, nach Hlasiwetz und Pfaundler, beim Kochen mit Schwefelsäure und Zink hochroth, zuletzt weingelb und enthält dann, neben Phlorogluein, einen neuen, wegen seiner Farbenveränderungen *Machromin* genannten Körper. Zur Abscheidung dieses letzteren wird die vom Zink abgegossene und mit $1/_3$ Vol. Alkohol versetzte Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, so lange dieser sich noch färbt, der ätherische Auszug verdampft und der mit Wasser verdünnte Rückstand mit essigs. Blei ausgefällt, wo Phlorogluein gelöst bleibt. Der gelbliche, an der Luft rasch grün werdende Niederschlag wird, nach dem Anrühren mit heifsem Wasser, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, die erhaltene Flüssigkeit im leeren Raum verdunstet und die dabei abgeschiedene krümliche Krystallmasse wiederholt aus sehr verdünntem siedendem Weingeist umkrystallisirt. Das so erhaltene, in Wasser und Weingeist sehr schwer, in Aether etwas leichter lösliche Machromin bildet farblose, flimmernde Kryställchen, die unter dem Mikroscop als feine, bündel- oder sternförmig vereinigte Nadeln erscheinen und sich durch Einwirkung von Luft und Licht, sowie beim Trocknen in der Wärme nach und nach dunkelblau färben. Auch die heifs bereitete wässerige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft tief veilchenblau und giebt dann mit Salzsäure einen amorphen indigblauen Niederschlag; Eisenchlorid bewirkt (am besten in sehr verdünnter alkoholischer Lösung) eine violettrothe, später

Maclurin.

königsblau werdende Färbung; ebenso färbt sich die Lösung des Machromins in verdünntem Ammoniak oder in ätzenden Alkalien an der Luft blau. Salpeters. Silber und Quecksilberchlorid erzeugen (ersteres unter Reduction des Oxyds) eine violette Färbung; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist anfangs orangeroth, dann gelb und nach dem Erwärmen (auch beim Verdünnen) smaragdgrün, nach dem Uebersättigen mit Alkalien aber violett. Alkalische Kupferoxydlösung wird beim Erwärmen mit Machromin reducirt. Als wahrscheinlichsten Ausdruck für die Zusammensetzung des Machromins stellen Hlasiwetz und Pfaundler die Formel $C_{14}H_{10}O_5 + 3 H_2O$ auf, wonach es aus der (als Spaltungsproduct des Maclurins auftretenden) Protocatechusäure nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Protocatechusäure}}{2\,C_7H_6O_4} + 4\,H = \underset{\text{Machromin}}{C_{14}H_{10}O_5} + 3\,H_2O$$

entstehen würde. Das durch Einwirkung von Eisenchlorid entstehende indigblaue Oxydationsproduct des Machromins bildet nach dem Waschen mit Wasser und Behandeln mit Aether eine schwarzblaue Masse, die sich in Alkohol mit blauer Farbe löst und in dieser Lösung durch Natriumamalgam oder Zink und etwas Säure unter Bildung von Machromin wieder entfärbt wird. Seine Zusammensetzung differirt nur wenig von der des letzteren. Durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf schon fertig gebildete Protocatechusäure liefs sich kein Machromin darstellen. — Erhitzt man eine Lösung von Maclurin in 10 Th. Wasser mit Natriumamalgam und sättigt dann die gelb gewordene Flüssigkeit bei möglichstem Luftabschlufs mit Schwefelsäure, so läfst sich derselben durch Schütteln mit Aether neben Phloroglucin ein auch in Wasser und Alkohol löslicher, sich leicht bräunender, durch essigs. Blei fällbarer, amorpher Körper entziehen, dessen Analyse annähernd der Formel $C_{14}H_{12}O_5$ entspricht und der somit durch Aufnahme von Wasserstoff aus der Protocatechusäure: $2\,C_7H_6O_4 + H_6 = C_{14}H_{12}O_5 + 3\,H_2O$ entstanden sein könnte.

Derselbe giebt mit Eisenchlorid eine grasgrüne, auf Zusatz von kohlens. Natron roth werdende Färbung; er reducirt Silber- und alkalische Kupferoxydlösung und liefert bei der trockenen Destillation Krystalle von den Eigenschaften des Brenzcatechins. *Acetylmaclurin*, $C_{13}H_9(C_2H_3O)O_6 + \frac{1}{2}H_2O$, bildet sich beim Erhitzen von Maclurin mit Chloracetyl in einer verschlossenen Röhre auf 100° als dickflüssiges Oel, welches aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt wird.

Quercetin. Die nähere Untersuchung der schon im Jahresbericht f. 1859, 524 beschriebenen Producte der Zersetzung des Quercetins durch schmelzendes Kalihydrat führte Hlasiwetz und Pfaundler zu den nachstehenden Resultaten. Erhitzt man 1 Th. Quercetin mit 3 Th. Kalihydrat wie früher angegeben nur so lange, bis eine in Wasser gelöste Probe an den Rändern eine purpurrothe Färbung annimmt, so enthält die Masse hauptsächlich Phloroglucin, Quercetinsäure und den intermediären, beim Sättigen mit Salzsäure sich flockig ausscheidenden Körper. Das Phloroglucin und die Quercetinsäure gewinnt man daraus am besten durch Schütteln der neutralisirten und mit $\frac{1}{4}$ Vol. Alkohol gemischten braunen Lösung mit Aether, Verdampfen des letzteren und Behandeln des in Wasser gelösten Rückstandes mit Bleizucker in der früher beschriebenen Weise. Schmilzt man dagegen das Quercetin (mindestens 25 Grm.) mit Kalihydrat, bis die Masse nicht mehr in grofsen Blasen schäumt und eine Probe sich nicht mehr mit goldgelber, sondern fahlgelber, an der Luft rascher in Roth übergehender Farbe löst, so findet sich bisweilen, statt der Quercetinsäure oder neben derselben, ein in Wasser löslicherer Körper, die *Quercimerinsäure*, welche aus der Mutterlauge in körnigen Krystallen anschiefst und nur durch wiederholte fractionirte Krystallisation, Entfärben durch Thierkohle oder Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff rein zu erhalten ist. Die Quercimerinsäure ist farblos, von saurer Reaction und

Quercetin.

adstringirendem Geschmack, leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich und daraus in körnigen oder kleinen prismatischen Krystallen anschiefsend. Die wässerige Lösung färbt sich mit einer Spur eines Alkali's sogleich purpurroth, mit Eisenchlorid dunkelblau; sie reducirt, wie die Quercetinsäure, Silber- und alkalische Kupferoxydlösung und wird durch essigs. Bleioxyd gefällt. Die Analyse führte zur Formel $C_8H_8O_5, H_2O$. — Schmilzt man das Quercetin anhaltender mit Kalihydrat, bis die in Wasser gelöste Schmelze an der Luft nicht mehr roth wird, so findet sich in derselben, neben einer reichlicheren Menge von Phloroglucin, nur Protocatechusäure. Quercetinsäure oder Quercimerinsäure liefern bei gleicher Behandlung nur Protocatechusäure. Hiervon ausgehend nehmen Hlasiwetz und Pfaundler für die Quercetinsäure die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ an und erklären die Bildung der Quercimerinsäure und Protocatechusäure durch die Gleichungen:

Quercetinsäure + ... = Quercimerinsäure + Protocatechusäure

$$C_{15}H_{10}O_7 + H_2O + O = C_8H_6O_5 + C_7H_6O_4.$$

Quercimerinsäure = Protocatechusäure

$$C_8H_6O_5 + O = C_7H_6O_4 + CO_2.$$

Erhitzt man eine heifs bereitete Lösung von 1 Th. Quercetin in verdünnter Natronlauge so lange mit etwa 20 Th. Natriumamalgam (3 bis 4 pC. Natrium enthaltend), bis die ursprünglich dunkelbraune Flüssigkeit hell bräunlichgelb geworden ist, so lassen sich derselben, nach dem Sättigen mit Salzsäure, durch Schütteln mit Aether alle gebildeten Producte entziehen. Der Aether hinterläfst beim Abdestilliren einen Syrup, welcher neben Phloroglucin zwei weitere, von diesem durch Fällung mit Bleizucker trennbare Körper enthält. Zersetzt man den rasch ausgewaschenen, röthlichweifsen, an der Luft schmutzigviolett werdenden Niederschlag, nach dem Anrühren mit siedendem Wasser, mit Schwefelwasserstoff, so liefert das im Vacuum

Quercetin. verdampfte Filtrat zuerst krümliche Krystalle des Körpers A, während ein anderer Körper B aus der Mutterlauge erst nach längerem Stehen und wiederholtem Verdampfen in körnigen Krystallen anschiefst, die durch Abpressen, Entfärben mit Kohle und nochmaliges Zersetzen des Bleisalzes farblos erhalten werden. Diese letztere Verbindung B schmeckt und reagirt schwach sauer, schmilzt bei 130°, färbt sich in wässeriger Lösung mit einem Tropfen Aetzkali dunkelgelbroth, mit Eisenchlorid grün und dann mit kohlens. Natron purpurviolett. Sie reducirt Silber- und alkalische Kupferoxydlösung und verwandelt sich durch Schmelzen mit Kalihydrat in Protocatechusäure, läfst sich aber aus letzterer durch Wasserstoff im Entstehungszustand nicht wieder darstellen. Aus ihrer Analyse berechnen Hlasiwetz und Pfaundler die Formel $C_7H_8O_3$. Der schwerlösliche Körper A bildet nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser zarte Prismen, welche schwach sauer reagiren, sich leicht in Aether und Alkohol lösen und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid dunkelviolettroth, mit Kali anfangs violett, dann braungelb färben. Bei erneuter Behandlung mit Natriumamalgam entsteht daraus Phloroglucin (1), neben einer anderen, dem Verhalten nach mit dem Körper B identischen Substanz. Beim Schmelzen mit Kali verwandelt sie sich in Phloroglucin und in Protocatechusäure. Die als wahrscheinlichster Ausdruck der Zusammensetzung des Körpers A berechnete Formel ist $C_{13}H_{12}O_5$ und für die Bleiverbindung $C_{13}H_9Pb_3O_5$. — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine mit Salz-

(1) Das Phloroglucin bleibt, nach Hlasiwetz und Pfaundler beim Fällen mit Bleizucker stets gelöst; es krystallisirt nach dem Entfernen des Bleiüberschusses leicht aus der verdampften Flüssigkeit und läfst sich an dem süfsen Geschmack, der violetten Eisenreaction, dem constanten Wassergehalt von 22 pC., sowie auch daran erkennen, dafs die ätherische Lösung auf einem Glasplättchen verdunstet unter dem Mikroscop, neben verwachsenen Prismen, noch dendritisch blätterartige, an Pflanzenformen erinnernde Gestalten zeigt.

säure angesäuerte weingeistige Lösung des Quercetins entsteht ein rother, sehr leicht wieder rückwärts in Quercetin übergehender Körper [Stein's Paracarthamin (1)], der indessen nicht mit dem Isomorin identisch ist.

Paradatiscetin.

Als *Paradatiscetin* bezeichnen Hlasiwetz und Pfaundler den beim Schmelzen des Quercetins mit Kali in wechselnder Menge sich bildenden und beim Uebersättigen der Schmelze mit Salzsäure als flockige Masse sich abscheidenden Körper (2). Zu seiner Reindarstellung wird die alkoholische Lösung mit Bleizucker gefällt, die von dem niederfallenden Quercetinbleioxyd abfiltrirte, mit Schwefelsäure entbleite und zu $^2/_3$ vom Weingeist befreite Flüssigkeit mit Wasser vermischt und die hierdurch abgeschiedenen voluminösen Flocken aus sehr verdünntem Weingeist umkrystallisirt, wo das Paradatiscetin in gelblichen Nadeln anschiefst. Es ist wahrscheinlich isomer mit dem Luteolin (3) und mit dem Datiscetin (4), und entspricht, wie das letztere, der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$. Es löst sich mit saurer Reaction leicht in verdünntem Weingeist, schwieriger in Aether und kaum in Wasser; die weingeistige Lösung wird durch Eisenchlorid violett, durch Kali gelb und dann an der Luft grün, durch Brom- und Chlorwasser roth oder rothbraun. Salpeters. Silber, sowie alkalische Kupferoxydlösung werden beim Erwärmen reducirt. Beim Kochen mit kohlens. alkalischen Erden bilden sich in langen Nadeln krystallisirbare, wasserhaltige Salze; bei 100° getrocknet ist das Barytsalz $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BaO}_7$, das Strontiansalz $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{SrO}_7$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Paradatiscetin Phloroglucin, aber keine Quercetinsäure oder Protocatechusäure (5).

(1) Jahresber. f. 1862, 500. — (2) Jahresber. f. 1859, 524. — (3) Jahresber. f. 1856, 684 — (4) Ebendas. 676. — (5) Aufser den oben beschriebenen Zersetzungsproducten des Quercetins durch Kali findet sich in den letzten Mutterlaugen des auskrystallisirenden Phloroglucins noch eine geringe Menge eines Körpers, der daran kenntlich

Quercitrin.

Hlasiwetz und Pfaundler haben ferner das Quercitrin und Quercetin, sowie einige Verbindungen des letzteren mit Basen von Neuem der Analyse unterworfen und stellen für diese Körper, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der aus dem Quercitrin sich bildenden Menge von Isodulcit (für das wasserfreie Quercitrin 25,8 pC. betragend) die nachstehenden Formeln als wahrscheinlich auf:

Quercitrin, wasserfrei . . .	$\Theta_{33}H_{30}\Theta_{17}$
„ wasserhaltig . .	$\Theta_{33}H_{30}\Theta_{17} + H_2\Theta$ $\Theta_{33}H_{30}\Theta_{17} + 2H_2\Theta$ $\Theta_{33}H_{30}\Theta_{17} + 3H_2\Theta$
Quercetin, wasserfrei . . .	$\Theta_{27}H_{18}\Theta_{12}$
„ wasserhaltig . .	$\Theta_{27}H_{18}\Theta_{12} + H_2\Theta$ oder $^1/_2 H_2\Theta$
Quercetinkali	$\Theta_{27}H_{18}\Theta_{12} + K_2\Theta$
Quercetinnatron	$\Theta_{27}H_{18}\Theta_{12} + Na_2\Theta$
Quercetinzinkoxyd	$\Theta_{27}H_{18}\Theta_{12} + 4\,ZnH\Theta$.

Sie nehmen an, dafs das Quercetin neben Quercetinsäure fertig gebildetes Morin enthalte:

$$\underset{\text{Quercetin}}{\Theta_{27}H_{18}\Theta_{12}} = \underset{\text{Morin}}{\Theta_{12}H_8\Theta_5} + \underset{\text{Quercetinsäure}}{\Theta_{15}H_{10}\Theta_7}$$

und dafs die Spaltung des Quercitrins in Quercetin und Zucker durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Quercitrin}}{\Theta_{33}H_{30}\Theta_{17}} + H_2\Theta = \underset{\text{Quercetin}}{\Theta_{27}H_{18}\Theta_{12}} + \underset{\text{Isodulcit}}{\Theta_6H_{14}\Theta_6}$$

ausgedrückt werde.

Farbstoff des Fisetholzes.

Der von Chevreul *Fisetin* genannte, in gelben Nadeln krystallisirende Farbstoff des Fisetholzes (des von Rinde und Splint befreiten Kernholzes des Perücken-Sumachs, *Rhus cotinus*), ist nach Bolley (1) nichts anderes, als Quercetin. Das Holz enthält aufserdem einen rothen, in Wasser, aber nicht in Weingeist löslichen Farbstoff, der in geringer Menge dem Quercetin anhängend

ist, dafs er mit kohlens. Natron an der Luft eine violette und mit concentrirter Schwefelsäure eine indigblaue Färbung annimmt. — (1) Aus der schweiz. polyt. Zeitschr. IX, 22 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 183; J. pr. Chem. XCI, 288; Dingl. pol. J. CLXXI, 446; Chem. Centr. 1864, 894; Bull. soc. chim. [2] II, 479.

die Erscheinung bedingt, dafs letzteres in alkalischer Lösung rasch roth wird und dafs die Fällung mit Zinnchlorid nicht weingelb, sondern orange gefärbt ist.

Safflorgelb.

Die von W. Stein (1) vermuthete Identität des Safflorgelbs mit Rutin (Stein's Melin) besteht nach Bolley's (2) Versuchen nicht. Beide unterscheiden sich schon durch die Löslichkeit in Wasser und durch das Verhalten der wässerigen Lösung an der Luft, hauptsächlich aber darin, dafs das Safflorgelb durch Spaltung mit verdünnten Säuren weder Zucker noch Quercetin, sondern einen unkrystallisirbaren, mit Thonerde oder Zinksalzen schmutzig braungrüne Niederschläge gebenden Körper liefert.

Farbstoff der Euglena sanguinea.

v. Wittich (3) hat mit dem Farbstoff der auf Teichen oft dicke ziegelrothe Schichten bildenden *Euglena sanguinea* einige Versuche angestellt. Das Pigment ist nicht in Wasser, wohl aber in Aether mit granatrother Farbe löslich. Die ätherische Lösung hinterläfst auf einer Glasplatte einen irisirenden, im durchfallenden Lichte rothen Ring von Octaëdern. Alkohol fällt den Farbstoff aus der ätherischen Lösung, aus heifsem Alkohol setzt er sich in granatrothen Octaëdern ab, die sich mit Chlorwasser ohne Aenderung der Form entfärben, mit Schwefelsäure blau werden und beim Waschen mit Wasser wieder die frühere Farbe annehmen. Terpentinöl löst die Krystalle sehr leicht; mit siedender Kalilauge entsteht eine blutrothe Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren rothe Tropfen mit den Eigenschaften der Krystalle gefällt werden. Letztere schmelzen zwischen 70 und 120°.

Rother Farbstoff der Brassica purpurea.

F. Jean (4) beschreibt das Verhalten des auf der Epidermis der Blätter von *Brassica purpurea* sich findenden

(1) In der im Jahresber. f. 1862, 498 citirten Abhandlung. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 185; J. pr. Chem. XCI, 241; Chem. Centr. 1864, 926. — (3) Aus Virchow's Arch. XXVII, 573 in Chem. Centr. 1864, 576; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 418. — (4) Aus dem polyt. Centralbl. 1863, 1658 in Chem. Centr. 1864, 734.

rothen Farbstoffs gegen Säuren, Alkalien und Metallsalze. Er erhielt den reinen Farbstoff durch Fällen des wässerigen Auszugs mit Bleizucker, Zerlegen des hellblauen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen, Ausziehen mit Alkohol und Verdunsten des letzteren in lebhaft kirschrothen Schuppen, die sich in Wasser, Alkohol, Aether und Säuren lösen. Die wässerige Lösung wird durch Säuren roth, durch Alkalien zuerst violett, dann blau, grün und gelb. — Nach H. Grothe (1) ist der Farbstoff zu vergänglich und auf Wolle oder Baumwolle zu schwer zu befestigen, um in der Färberei eine Anwendung zu finden.

Rother Farbstoff des Weins.

Die mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschene Substanz des Badeschwamms färbt sich, nach R. Böttger (2), in Berührung mit ächtem Rothwein fast gar nicht, während sie in einem mit Malvenblüthen oder Heidelbeeren gefärbten Wein eine bläulichgraue Farbe annimmt. Es läfst sich durch dieses Verhalten ächter Rothwein von künstlich gefärbtem unterscheiden.

Chlorophyll.

G. Stokes (3) giebt an, dafs nach Seinen Beobachtungen das Chlorophyll der Landpflanzen eine Mischung von vier, optisch sehr verschiedenen Farbstoffen, zwei grünen und zwei gelben sei. Die Lösungen der grünen (aber nicht die der gelben) Farbstoffe zeigen starke rothe Fluorescenz; drei davon sind durch Säuren oder Salze (z. B. saures oxals. Kali) sehr leicht zersetzbar. Fremy's Phyllocyanin (4) ist nur ein in manchen Säuren mit grüner oder blauer Farbe lösliches Zersetzungsproduct der grünen Körper durch Säuren und zeigt in neutralen Lösungen sehr scharfe Absorptionsstreifen. Das Phylloxanthin variirt

(1) Aus der deutschen Industriezeitung 1864, Nr. 12 in Chem. Centr. 1864, 909. — (2) J. pr. Chem. XCI, 246; Zeitschr. anal. Chem. III, 229; Dingl. pol. J. CLXXII, 157. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 144; Phil. Mag. [4] XXVIII, 68; Instit. 1865, 47; Chem. Centr. 1865, 64. — (4) Jahresber. f. 1860, 534.

in seinen Eigenschaften je nach der Darstellung; wird es durch Entfernung der grünen Substanzen mittelst Thonerdehydrat und etwas Wasser bereitet, so ist es einer der gelben Körper; mit Salzsäure und Aether erhalten ist es ein Gemenge desselben gelben Körpers mit den Zersetzungsproducten eines grünen durch Säuren. Grüne Seepflanzen (*Chlorospermeae*) unterscheiden sich von den Landpflanzen nur durch das relative Verhältnifs der erwähnten Farbstoffe; olivenfarbige Seepflanzen (*Melanospermeae*) enthalten dagegen (statt des einen grünen oder gelben) einen weiteren grünen und gelben Körper. In den rothen Seepflanzen (*Rhodospermeae*) findet sich aufser dem Chlorophyll noch ein rother Farbstoff. — Stokes giebt ferner an, dafs sich die Verschiedenheit des Chlorophylls und des grünen Gallenfarbstoffs (Biliverdins) leicht daran erkennen lasse, dafs ersteres stark blutrothe Fluorescenz und sehr characteristische Absorptionsstreifen zeige, die dem Biliverdin völlig abgehen.

Verhalten von Farbstoffen und anderen organischen Verbindungen im Licht.

F. V. Jodin (1) hat über das Verhalten einiger organischen Substanzen im Licht Mittheilungen gemacht. Lavendelöl und Terpentinöl absorbiren, auch in alkoholischer Lösung, im Sonnenlicht beträchtlich mehr Sauerstoff, als im Dunkeln, unter Bildung von nur wenig Kohlensäure. Mit Guajakharz getränktes Papier wird bekanntlich im blauen Licht grün und im gelben Licht gelb. Setzt man das unter dem Einflufs der blauen Strahlen grün gewordene Papier den gelben Strahlen aus, so wird es wieder gelb, geradeso als wenn es nicht vorher dem blauen Licht ausgesetzt gewesen wäre. Im weifsen Licht wird das Papier ebenfalls entschieden grünlich, ohne dafs hierbei eine Absorption von Sauerstoff statt zu finden scheint. Alkoholische oder wässerige Lösungen von Gerbsäure (letztere wenn sie vor Schimmelbildung geschützt sind)

(1) Compt. rend. LIX, 857; J. pharm. [4] I, 55.

lassen sich im Dunkeln bei Luftzutritt unverändert aufbewahren, während sie im Licht Sauerstoff absorbiren und Kohlensäure entwickeln. Ebenso behalten Lösungen von Chlorophyll, selbst bei Gegenwart von Alkali, im Dunkeln ihre Farbe, während sie im Sonnenlicht schon nach wenigen Tagen entfärbt sind, indem (unter gleichzeitiger Entwickelung von etwas Kohlensäure) eine Menge von Sauerstoff absorbirt wird, welche 0,72 von dem Gewichte des Farbstoffs beträgt. Der dem Chlorophyll beigemengte gelbe, verseifbare, in Salzsäure unlösliche Körper (Xanthophyll) verhält sich im Lichte ganz ähnlich.

Cellulose. (Veränderungen des Holzes.)

J. Wiesner (1) hat eine Reihe von Beobachtungen angestellt über die bei der Zerstörung des Holzes an der Atmosphäre äufserlich eintretenden Veränderungen. Er unterscheidet als typische Arten dieser Zerstörung das *Grauwerden*, die *Bräunung* und die *staubige Verwesung* des Holzes. Bei dem Grauwerden verschwindet ein grofser Theil der Intercellularsubstanz und die rückbleibenden Zellen oder Zellenreste bestehen aus nahezu reiner Cellulose. Die nur an Nadelhölzern beobachtete, durch Bildung grubenförmiger, mit einer staubigen Masse ausgefüllter Aushöhlungen characterisirte staubige Verwesung besteht in der Umänderung der Zellmembranen in Huminkörper; sie kann durch Ausfüllung der entstandenen Lücken und Spalten mit geschmolzenem Harz verlangsamt werden. Bei der ebenfalls nur an Nadelhölzern und zwar in einer vorwiegend feuchten Atmosphäre (in waldreichen Gebirgsgegenden wie in Niederungen) auftretenden Bräunung setzt sich nach dem Verschwinden der Intercellularsubstanz aus den oberflächlichen Zellschichten, die Cellulose

(1) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 61.

der Zellmembranen und zwar von aufsen nach innen vorschreitend ebenfalls in Huminkörper um.

Schiefsbaumwolle.

Blondeau (1) findet in dem Verhalten der Schiefsbaumwolle, $C_{12}H_{10}O_{10}(NO_5)_3$, gegen Ammoniak eine Bestätigung Seiner Ansicht, dafs dieselbe als der Aether eines dreiatomigen Alkohols (des Rohrzuckers nämlich) zu betrachten sei. Die Schiefsbaumwolle absorbirt in Berührung mit Ammoniakgas unter gleichzeitiger Bildung von Wasser 12,8 pC. Stickstoff, entsprechend der Gleichung :

$$C_{12}H_{10}O_{10}(NO_5)_3 + 3\,NH_3 = C_{12}H_{10}O_{10}(NO_4)_3(NH_2)_3 + 3\,HO.$$

Die hierbei entstandene, an der Luft kaum veränderliche Verbindung betrachtet Blondeau mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{10}O_{10}(NO_4)_3\\H_6\end{matrix}\right\}N_3$ als *Nitrocellulotriamid*. Durch Behandlung mit Kali verwandele sich dasselbe in das secundäre Triamid $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{10}O_{10}(NO_4)_3\\H_3K_3\end{matrix}\right\}N_3$ und letzteres erzeuge mit einem löslichen Bleisalz einen amorphen Niederschlag von der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{10}O_{10}(NO_4)_3\\Pb_3K_3\end{matrix}\right\}N_3$. Aus der mit Ammoniak gesättigten Schiefsbaumwolle entstehe durch Aufnahme von Schwefelwasserstoff nach der Gleichung :

$$C_{12}H_{10}O_{10}(NO_4)_3(NH_2)_3 + 3\,HS = C_{12}H_{10}O_{10}(NO_3)_3(NH_2)_3S_3 + 3\,HO$$

eine neue, als das Sulfür des *Nitrosocellulotriamids*, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{10}O_{10}(NO_3)_3\\H_6\end{matrix}\right\}N_3S_3$, bezeichnete Verbindung. — Blondeau (2) giebt weiter an, dafs die Cellulose (Baumwolle) bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure zuerst die Verbindung $C_{12}H_{10}O_{10}(NO_5)_3$ (*coton azotique*) bilde, welche dann in der sauren Flüssigkeit in lösliches Xyloïdin, $C_{12}H_{10}O_{10}(NO_5)_3 + 8\,HO$, übergehe. Das letztere zerfalle in Berührung mit der Salpetersäure unter Entwickelung

(1) Compt. rend. LVIII, 1011; Instit. 1864, 195; Chem. News IX, 286; J. pr. Chem. XCIII, 318; Chem. Centr. 1865, 44. — (2) Compt. rend. LIX, 963.

Schiefsbaumwolle.

von Stickoxyd zuerst in Hydroxalsäure und dann in Oxalsäure :

$$\underset{\text{Xyloïdin}}{C_{12}H_{10}O_{10}(NO_5)_2} + 8\,HO = \underset{\text{Hydroxalsäure}}{C_{12}H_{10}O_{16}} + 2\,NO_2 + 8\,HO.$$

$$\underset{\text{Hydroxalsäure}}{C_{12}H_{10}O_{16}} + 4\,NO_5 = \underset{\text{Oxalsäure}}{3\,C_4H_2O_8} + 4\,NO_2 + 4\,HO.$$

Bezüglich der freiwilligen, im Dunkeln erst nach zwei Monaten eintretenden Zersetzung der (mittelst Salpeterschwefelsäure bereiteten) Schiefsbaumwolle will Blondeau (1) gefunden haben, dafs sich hierbei unter Freiwerden von Salpetersäure die oben als „*coton azotique*“ bezeichnete Modification bilde. Aus dieser entstehe dann nach sechs Monaten eine gummiartige Masse, welcher durch Wasser, unter Rücklassung von Xyloïdin, Hydroxalsäure, Oxalsäure und krystallisirbare, gährungsfähige Glucose (über 10 pC. der Schiefsbaumwolle betragend) entzogen werden kann. Im zerstreuten Licht gehe dieselbe Veränderung rascher vor sich; im Sonnenlicht bilde sich dagegen eine dunkelgelbe, in Wasser völlig lösliche und mit Alkalien Ammoniak entwickelnde Masse. Auch S. de Luca (2) hat seine Beobachtungen (3) über die Selbstzersetzung der Schiefsbaumwolle fortgesetzt. Er fand in dem gummiartigen, fast ganz in Wasser löslichen Zersetzungsproduct ebenfalls Glucose (etwa 14 pC.) und aufserdem gummiartige Materien, Oxalsäure, wenig Ameisensäure und eine neue, noch nicht näher untersuchte Säure. Im leeren Raum läfst sich die Schiefsbaumwolle unverändert aufbewahren. Payen (4) deutet an, dafs die Veränderlichkeit und Selbstzersetzbarkeit der Schiefsbaumwolle eben so wohl abhängig sein könne von der nicht

(1) Compt. rend. LX, 128; im Auss. Bull. soc. chim. [2] III, 145; J. pr. Chem. XCIV, 317. — (2) Compt. rend. LIX, 487; Instit. 1864, 294; J. pharm. [3] XLVI, 480; Dingl. pol. J. CLXXIV, 388. — (3) Jahresber. f. 1861, 718. — (4) Compt. rend. LIX, 415; Dingl. pol. J. CLXXIV, 385.

immer homogenen Beschaffenheit der ursprünglichen Faser, wie auch von anderen, der Holzfaser mehr oder weniger verwandten, der Baumwolle anhängenden Körpern. Das nitrirte Stärkmehl (Pyroxam) sei um so leichter zersetzbar, je vollkommener es nitrirt ist; schon bei gewöhnlicher Temperatur zerfalle es, bisweilen unter Explosion. Frisch bereitet explodirt es bei 95 bis 98°, während die nitrirte Baumwolle oder Leinenfaser im Allgemeinen einige Zeit auf 100° erhitzt werden mufs, bis Entzündung eintritt. Löst man das nicht vollkommen homogene Pyroxam in Essigäther, so bleibt beim Verdunsten ein Rückstand, der einer Temperatur von 100° einige Zeit widersteht.

Stärkmehl.

C. Jessen (1) vertheidigt nochmals (2) die Ansicht, dafs das Stärkekorn innerhalb äufserer, in kaltem Wasser unlöslicher Hüllen ein in kaltem Wasser lösliches Stärkmehl enthalte, gegenüber einer Behauptung von W. Kabsch (3), wonach die in kaltem Wasser lösliche Modification des Stärkmehls sich erst durch Einwirkung von Wärme (beim Reiben unter Wasser z. B.) bilde. Bei viertelstündigem Erwärmen von Stärkmehl mit Wasser zeigt das letztere noch keine Einwirkung auf Jodtinctur; reibt man aber etwas Stärkmehl mit sehr wenig Wasser nur 5 Minuten lang im Achatmörser (wobei keine bemerkbare Temperaturerhöhung eintritt), so zeigt das Filtrat eine sehr deutliche Jodreaction.

G. Leuchs (4) hat, mit Bezugnahme auf Schönbein's (5) Angaben über die katalytische Wirksamkeit organischer Materien, nachgewiesen, dafs dünner Stärkekleister in Berührung mit einer verhältnifsmäfsig grofsen Menge der Schalen roher Kartoffeln bei 45 bis 50° nach

(1) Pogg. Ann. CXXII, 482; Chem. Centr. 1865, 128. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 544. — (3) In der im Jahresber. f. 1863, 569 angef. Abhandl. — (4) J. pr. Chem. XCII, 59; Dingl. pol. J. CLXXIII, 157; Chem. Centr. 1864, 1088; Bull. soc. chim. [2] II, 393. — (5) Jahresber. f. 1863, 577.

10 bis 12 Stunden fast vollständig in Traubenzucker übergeht. Nicht in Kleister umgewandeltes Stärkmehl bleibt unter denselben Umständen fast ganz unverändert.

Ch. Blondeau (1) deutet die Existenz einer *Amidiak* genannten, aus gleichen Aeq. Stärkmehl und Ammoniak bestehenden Verbindung an, welche wie eine schwache Base sich mit Säuren verbinde, aber Metalloxydsalze nicht zersetze.

Zucker. A. Chatin (2) hat Untersuchungen ausgeführt über die (durch Gährung ermittelte) Menge von Zucker, welche sich in dem Safte der Pflanzen verschiedener Familien findet. Bezüglich der Ergebnisse verweisen wir auf die Abhandlung.

Pelouze (3) hat über eine, die Verbindungen des Kalks mit Zucker betreffende (bis jetzt nicht gedruckte) Abhandlung von Boivin und Loiseau Bericht erstattet. Es ergiebt sich aus dem Bericht, dafs die genannten Chemiker, im Widerspruch mit den früheren Angaben von Peligot (4), annehmen : es bilde sich aus Zuckerwasser und Kalk in der Kälte das, durch Alkohol unverändert fällbare, zweibasische Saccharat $C_{12}H_{11}O_{11}$, 2 CaO ; in der Siedehitze zerfalle dasselbe in das (auch aus Kalk und Zucker in der Siedehitze entstehende) gelöst bleibende einbasische Saccharat $C_{12}H_{11}O_{11}$, CaO und in das niederfallende dreibasische Saccharat, $C_{12}H_{11}O_{11}$, 3 CaO. Pelouze folgert nun aus Seinen eigenen hierüber angestellten Versuchen, dafs aus Auflösungen von 6 bis 12 Th. Kalk in 1 Th. Zucker durch Alkohol zwar das von Boivin und Loiseau erhaltene zweibasische Saccharat, $C_{12}H_{11}O_{11}$, 2 CaO, gefällt werde, dafs aber dasselbe in der Siedehitze

(1) Compt. rend. LIX, 403; J. pr. Chem. XCIII, 384; Chem. Centr. 1865, 352. — (2) Compt. rend. LIX, 313; J. pharm. [3] XLVI, 277. — (3) Compt. rend. LIX, 1073; J. pr. Chem. XCIV, 483. — (4) Jahresber. f. 1851, 549; f. 1858, 484; Reclamation von Peligot Compt. rend. LIX, 930.

nicht in einbasisches und dreibasisches Saccharat, sondern, wie auch Peligot fand, in das letztere und in freien Zucker zerfalle. Das nach Boivin und Loiseau in der Siedehitze sich bildende einbasische Saccharat, $C_{12}H_{11}O_{11}$, CaO, existire nicht.

Zucker.

F. V. Jodin (1) hat im weiteren Verfolg Seiner Untersuchungen (2) auch den Einfluſs studirt, welchen optisch-unwirksame Substanzen auf das Drehungsvermögen der Zuckerarten ausüben. Er fand, daſs die Gegenwart von Alkohol das Drehungsvermögen des durch Säuren oder Fermente umgewandelten Rohrzuckers erheblich vermindert. Der Einfluſs der Wärme auf das Drehungsvermögen des umgewandelten Zuckers ist bei alkoholischen Lösungen noch bedeutender als bei wässerigen, sofern eine in der Kälte linksdrehende alkoholische Lösung bei höherer, den Siedepunkt jedoch nicht erreichender, Temperatur rechtsdrehend werden kann. Auf das Drehungsvermögen des unveränderten Rohrzuckers oder des rechtsdrehenden Traubenzuckers (Glucose) hat der Alkohol dagegen keine merkliche Einwirkung. Es ergiebt sich hieraus, daſs nur der linksdrehende Bestandtheil des umgewandelten Zuckers (die Levulose) die Veränderlichkeit im Drehungsvermögen zeigt. Durch Kalk wird das Drehungsvermögen nicht bloſs der Levulose, sondern auch des Rohrzuckers und der Glucose modificirt, und zwar in der Art, daſs die Linksdrehung der ersteren, wie die Rechtsdrehung der letzteren vermindert wird. Beim umgewandelten (Glucose und Levulose enthaltenden) Zucker muſs demnach unter sonst gleichen Umständen der Einfluſs des Kalks am stärksten sein.

A. Béchamp (3) zeigt, im Anschluſs an die früheren Angaben (4) über das Verhalten reiner und salzhaltiger

(1) Bull. soc. chim. [2] I, 432; im Ausz. Compt. rend. LVIII, 613; Instit. 1864, 114; Chem. Centr. 1864, 477; Dingl. pol. J. CLXXIII, 143. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 722; f. 1862, 472; f. 1863, 572. — (3) Compt. rend. LVIII, 321. — (4) Jahresber. f. 1863, 584.

Zuckerlösungen, dafs Rohrzucker in reinem Wasser gelöst, wie auch bei Gegenwart von arseniger Säure oder verschiedener Salze (schwefels. Manganoxydul, -Thonerde, salpeters. Baryt, -Magnesia, phosphors. Natron, neutrales oder saures oxals. Kali), im Verlaufe mehrerer Jahre unter Schimmelbildung in Glucose umgewandelt wird. Nur Kreosot verhindert die Schimmelbildung, wie die Aenderung des Drehungsvermögens vollständig; Quecksilberchlorid wohl die erstere, aber nicht ganz die letztere; das oxals. Kali wurde dabei in kohlens. Kali verwandelt.

Neues Ferment.

Nach einer weiteren Angabe von Béchamp (1) enthalten die in Zuckerwasser entstehenden Schimmelbildungen (sowohl Microphyten als Microzoen) ein eigenthümliches, in Wasser lösliches, die Inversion des Rohrzuckers bei niedriger Temperatur bewirkendes Ferment, welches seine Wirksamkeit oberhalb 60 bis 70° verliert; Stärkmehl und Glucoside werden durch dasselbe nicht verändert. Aus gröfseren Mengen der Schimmelbildung läfst sich diese, von Béchamp auch in der Hefe aufgefundene (2) und als *Zymase* bezeichnete Substanz nach dem für die Isolirung der Diastase üblichen Verfahren gewinnen; zur Nachweisung derselben genügt es, eine kleine Menge des Schimmels mit Zucker und Wasser zu zerreiben, worauf das Filtrat nach einiger Zeit (mehreren Stunden oder Tagen) die Reactionen des Invertzuckers giebt. Ein ähnliches etwas weniger wirksames Ferment findet sich nach Béchamp auch in allen nicht grünen Pflanzentheilen. Er hat ein solches zunächst in verschiedenen Blumenblättern (von *Robinia Pseudacacia* und *viscosa*, *Papaver Rhoeas* und *Rosa centifolia*) sowie in den gefärbten Bracteen von *Bougainvillea spectabilis* constatirt und *Anthozymase* genannt. Eine mit Wasser auf 200 CC. verdünnte und zur Verhütung der Schimmelbildung mit zwei Tropfen Kreosot versetzte Lö-

(1) Compt. rend. LIX, 496. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 518.

sung von 20 Grm. Rohrzucker und 10 CC. des filtrirten Saftes der Blumenblätter von *Robinia viscosa* zeigte in einer 200 MM. langen Röhre beobachtet unmittelbar eine Rotation von + 29,52°, nach 24 Stunden von + 28,8° und nach 20 Tagen von — 4,8°; die Inversion war hiernach fast vollständig. Würde der Versuch mit Blüthensaft angestellt, welcher vorläufig zum Sieden erhitzt war, so blieb der Rohrzucker unverändert. — Versuche zur Nachweisung eines analogen Fermentes in Früchten hat Béchamp noch nicht zum Abschlufs gebracht; aus dem filtrirten Saft der Beeren von *Morus alba* erhielt Er — durch Fällen mit dem 3-4 fachen Volum Alkohol, Lösen des bis zur Entfernung aller Glucose mit Alkohol gewaschenen Niederschlags in Wasser (wobei Pflanzenalbumin zurückblieb) und abermaliges Fällen des Filtrates mit Alkohol — eine der Diastase ähnliche, zu durchsichtigen hornartigen Platten eintrocknende, in Wasser völlig lösliche Substanz, die *Morozymase*, welche, sofern sie nicht nur den Rohrzucker invertirt, sondern auch das Stärkmehl in Dextrin und zum Theil in Glucose umwandelt, die Eigenschaften der Zymase und der Diastase vereinigt. Eine auf 100 CC. verdünnte und mit 2 Tropfen Kreosot versetzte Lösung von 10 Grm. Rohrzucker zeigte unmittelbar nach Zusatz von 0,08 Grm. feuchter Morozymase eine Rechtsdrehung von 14,7°; nach 36 Stunden eine Linksdrehung von 3,84° und nach 6 Tagen eine Linksdrehung von 4,8°.

Neues Ferment.

A. Béchamp (1) hat ferner die alkoholische Gährung zum Gegenstande neuer Untersuchungen gemacht und in einer ersten hierauf bezüglichen Mittheilung allgemeinere Betrachtungen über die Fermente dargelegt. Er unterscheidet zwei wohl characterisirte Gruppen derselben : die löslichen nicht organisirten, deren Typus die Diastase bildet

Gährung.

(1) Compt. rend. LVIII, 601; J. pharm. [3] XLVI, 36; im Auszug Bull. soc. chim. [2] I, 391 mit Bemerkungen von Barreswil; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 240; Chem. News IX, 187.

Gährung. und welche allein eine constante und specifische Fermentwirkung zeigen, und die unlöslichen organisirten, deren Wirksamkeit je nach den Umständen eine veränderliche ist. Bezüglich der durch organisirte Fermente bewirkten Gährungen im Allgemeinen und der alkoholischen Gährung insbesondere schliefst Béchamp sich der Ansicht von Dumas an, wonach dieselben als Phänomene des organischen Lebens aufzufassen sind. Bei der Einwirkung der Bierhefe auf Rohrzucker wird dieser durch das in der Hefe enthaltene lösliche Ferment, die *Zymase* (vgl. S. 574), zuerst in Invertzucker verwandelt, welcher von der Hefe consumirt und dauernd oder vorübergehend zu einem Bestandtheil derselben wird : dauernd, sofern sich die Hefe bei der Gährung vermehrt; vorübergehend, indem sie die in Folge ihres Lebensprocesses abgenutzten Gewebspartheien in der Form derjenigen Verbindungen wieder abgiebt, welche als die Producte der geistigen Gährung auftreten. Ebenso wie der Harnstoff, welchen der thierische Organismus ausscheidet, direct aus dessen Geweben und indirect aus der Nahrung stammt und wie der in der Leber gebildete Zucker direct von der Leber selbst und nur indirect von der Nahrung herrührt, so besteht auch für die Producte der geistigen Gährung nur ein mittelbarer Zusammenhang mit dem Zucker. Als Beleg für die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise führt Béchamp an, dafs 500 Grm. gewaschene und vollkommen zuckerfreie Bierhefe, welche in ausgekochtem, mit einigen Tropfen Kreosot versetztem und in einem Strom von Kohlensäure erkaltetem Wasser vertheilt einer fünftägigen Digestion bei 30 bis 50° überlassen wurden (wobei sich sehr reines Stickgas entwickelte), durch Destillation des Filtrates 10 Grm. reinen Alkohol lieferten. Béchamp beobachtete ferner, dafs die Membranen der Mycoderma aceti (welche sich auf dem vergohrenen und der Säurung überlassenen Saft der Früchte von Gingko biloba gebildet hatten und durch sorgfältiges Auswaschen gereinigt waren) in Rohrzuckerlösung eben-

Gährung.

falls die geistige Gährung hervorrufen können. Da der Alkohol demnach sowohl aus Hefe allein, als aus anderen organischen Verbindungen unter dem Einflufs der Hefe oder einer ihr ähnlichen aber gleichwohl von ihr verschiedenen stickstoffhaltigen Substanz entstehen kann, so mufs derselbe das Product einer Reihe von gleichzeitigen oder successiven Vorgängen sein. Béchamp betrachtet es als möglich, dafs es später gelingt, diese durch einzelne und individuelle Gleichungen zu interpretiren; *eine* absolute Gleichung für die geistige Gährung aufzustellen erscheint Ihm dagegen als ein vergebliches Bemühen. — M. Berthelot (1) findet, dafs Béchamp's Resultate, namentlich soweit sie das Glucoseferment und die Bildung von Alkohol aus Hefe betreffen, grofse Uebereinstimmung mit den Ergebnissen Seiner früheren Arbeiten (2) zeigen, welche Ansicht Béchamp (3) in Bezug auf das Wesen dieser Vorgänge keineswegs theilt.

Ueber den Ursprung der Fermente der geistigen Gährung hat Béchamp (4) Beobachtungen mitgetheilt, deren Ergebnifs die von H. Hoffmann früher erhaltenen (5) und wie es scheint Béchamp nicht bekannten Resultate bestätigt. Unverletzte Weinbeeren, die mit den Fruchtstielen bei Luftabschlufs in eine verdünnte Rohrzuckerlösung gebracht wurden, riefen in derselben die Gährung in der Weise hervor, dafs die Gasentwickelung nur von einzelnen Punkten der Beeren oder der Fruchtstiele ausging; das nach einem Monat gebildete Sediment bestand aus Hefezellen, welche von den bei der normalen Weingährung erzeugten nicht verschieden waren. Wurden die Beeren durch die holzigen Kämme oder durch Traubenblätter ersetzt, so trat die Gährung gleichfalls ein, aufser den normalen Hefezellen entwickelten sich aber in diesem

(1) Compt. rend. LVIII, 723. — (2) Jahresber. f. 1856, 664; f. 1860, 518. — (3) Compt. rend. LVIII, 1116. — (4) Compt. rend. LIX, 626. — (5) Jahresber. f. 1860, 109, 512.

Gährung. Falle noch vibrionenartige, sich bewegende Organismen. Unreife Weinbeeren zeigten dieselbe Wirksamkeit wie reife, ebenso verhielten sich auch die Blumenblätter verschiedener Pflanzen (*Papaver Rhoeas, Robinia Pseudacacia*). Bei Anwendung kranker, mit Oïdiumsporen bedeckter Beeren war die Gährung lebhafter und aufser den Hefezellen traten verschiedene mikroscopische Thierformen auf. Die glatten und glänzenden Blätter von *Ligustrum japonicum* liefsen dagegen, wenn sie durch Abbürsten unter Wasser von allem anhängenden Staube gereinigt waren, selbst nach dreimonatlichem Contact den Zucker unverändert. — Béchamp hat ferner durch mikroscopische Untersuchung das mehr oder weniger häufige Vorkommen der drei nach Seiner Beobachtung characteristischen Formen der Hefezellen auf der Oberfläche der reifen Weinbeeren erkannt. Er schliefst, dafs die Luft weder bei der Production des Fermentes, noch bei der Gährung selbst betheiligt ist, wenn der gährungsfähige Saft die Hefezellen bereits enthält.

Pasteur (1) hatte gefunden, dafs bei der geistigen Gährung, wenn dieselbe in einer Flüssigkeit stattfindet, welche Zucker, Hefenasche und ein Ammoniaksalz enthält, die Hefe auf Kosten des Stickstoffs des Ammoniaksalzes vegetirt. Millon (2) war dagegen zu dem Ergebnifs gekommen, dafs ein grofser Theil des Ammoniaks unter diesen Umständen mit der Kohlensäure entweicht, und dafs daher das in der Flüssigkeit nach der Gährung nicht mehr vorhandene Ammoniak keineswegs als durch die Hefe zersetzt betrachtet werden darf. Duclaux (3) hat nun bei der Wiederholung von Millon's Versuchen Dessen Angaben nicht bestätigt gefunden; mochte die Gährung

(1) Jahresber. f. 1860, 516. — (2) Jahresber. f. 1863, 583. — (3) Compt. rend. LVIII, 1114; Bull. soc. chim. [2] II, 60; J. pr. Chem. XCIII, 11; Chem. Centr. 1865, 11.

langsam oder stürmisch verlaufen, niemals konnte Er in der vorgeschlagenen Schwefelsäure auch nur Spuren von Ammoniak nachweisen. — Eine Erwiederung von Millon (1), in welcher Derselbe die Versuche von Duclaux kritisirt und als ungenügend bezeichnet, hat diesen Chemiker zu specielleren Angaben (2) veranlaſst. Als 40 Grm. Zucker mit 15 Grm. frischer Hefe (2,501 Grm. trockener entsprechend), 1 Grm. rechtsweins. Ammoniak und 500 Grm. Wasser zusammengegeben wurden, vollendete sich die Gährung in 7 Tagen, ohne daſs in die vorgeschlagene Schwefelsäure eine bestimmbare Menge von Ammoniak übergegangen wäre. Der gesammte Stickstoffgehalt der Hefe und des Ammoniaksalzes fand sich in der neugebildeten Hefe und in der Flüssigkeit wieder, und zwar waren etwa 70 pC. des Ammoniaks zur Bildung von Proteïnsubstanzen verbraucht worden. Aus den von Duclaux mitgetheilten Zahlen geht zugleich hervor, daſs sich bei diesem Versuch das Trockengewicht der Hefe (von 2,501 auf 2,326) und ihr relativer Stickstoffgehalt (von 8,63 pC. auf 6,36 pC.) erniedrigt hatte; der gröſsere Theil der Proteïnsubstanzen war in der Lösung enthalten.

Gährung.

G. Leuchs (3) hat in einer Reihe von Versuchen die für die Vegetation der Hefezellen nothwendigen Bedingungen, insbesondere den Einfluſs verschiedener stickstofffreier und stickstoffhaltiger Substanzen auf die Vermehrung derselben geprüft. Seiner hierauf bezüglichen Mittheilung, auf die wir im Uebrigen verweisen, entnehmen wir die Beobachtung, daſs Ammoniaksalze für die Vermehrung der Hefe (in Lösungen von Zucker und Dextrin) wirksamer sind als andere stickstoffhaltige Verbindungen (Kleber in verschiedenen Zuständen und Hühnereiweiſs). Leim ist zur Ernährung der Hefe unbrauchbar.

Hefe.

(1) Compt. rend. LIX, 144; J. pr. Chem. XCIII, 11. — (2) Compt. rend. LIX, 450. — (3) J. pr. Chem. XCIII, 399; Chem. Centr. 1865, 389; Bull. soc. chim. [2] IV, 155.

Fäulnifs.

J. Lemaire (1) fand im Verfolg Seiner Studien über Fäulnifs (2) den ungehinderten Luftzutritt für den

(1) Compt. rend. LIX, 696; Instit. 1864, 340. — (2) Jahresber. f. 1863, 583. — Es sind hier noch folgende, auf spontane Zeugung (Heterogenie) und auf die Verbreitung von Keimen in der atmosphärischen Luft (Panspermie) bezügliche Veröffentlichungen namhaft zu machen. — E. Fremy hält (Compt. rend. LVIII, 1165) die Annahme einer spontanen Zeugung, wenn man darunter die Bildung organisirter Wesen aus unorganischen oder „nicht mit Lebenskraft begabten organischen" Substanzen verstehe, für unzulässig; Er glaubt dagegen, dafs die Proteïnsubstanzen in Folge einer ihnen innewohnenden Lebenskraft (une véritable force vitale) unter günstigen Bedingungen fähig sind, sich zu organisiren. Insbesondere soll dies geschehen, wenn die Lebensthätigkeit in denselben durch den Anstofs eines lebenden Organismus wach gerufen wird (entrainement organique). Fremy betrachtet demnach die in einer, Eiweifsstoffe enthaltenden, Flüssigkeit neu gebildeten Fermente als direct aus jenen Eiweifsstoffen entstanden und scheint (soweit Seine kurze Mittheilung schliefsen läfst) anzunehmen, dafs die Proteïnsubstanzen sich in verschiedene Organismen verwandeln können, je nach dem lebendigen Anstofs (ébranlement vital), den sie erhalten. Er bezeichnet daher die Proteïnkörper als halborganisirte Substanzen (substances hémiorganisées). — E. Baudrimont, welcher die spontane Zeugung als unbestreitbar betrachtet, erinnert (Compt. rend. LIX, 58) gelegentlich dieser Mittheilung Fremy's an ältere von Ihm gemachte Beobachtungen, wonach die stickstoffhaltige organische Substanz des Mineralwassers von Vichy sich unter dem Einflufs des directen Sonnenlichtes und der Sonnenwärme zuerst in den als *Glairin* oder *Barégine* bekannten Schleim verwandele, der sich später zu Oscillatorien organisire. — Eine vor einer Commission der Pariser Academie beabsichtigte experimentelle Beweisführung von Pasteur einerseits *gegen* die Heterogenie und von Pouchet, Jolly und Musset andererseits *für* dieselbe führte durch Veranlassung der Letzteren nicht zu einem entscheidenden Resultat (Compt. rend. LVIII, 21, 191; LX, 384). — Fromentel (Compt. rend. LIX, 227) machte Mittheilung darüber, dafs atmosphärische Luft in beliebigen Mengen (von mehreren Cubikmetern) durch eine frisch ausgekochte gährungsfähige Flüssigkeit geleitet werden kann, ohne diese zu verändern oder Keime zu erzeugen, vorausgesetzt, dafs die Luft successiv durch concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Baumwolle und destillirtes Wasser gewaschen war. Den Einwand von Pouchet, Jolly und Musset, die Menge von atmosphärischer Luft sei in Pasteur's Versuchen ungenügend und mit 1 Cubikdecimeter der reinsten Luft gelinge die Production von Organismen immer, hält Fro-

Verlauf und den Abschlufs der Fäulnifserscheinungen durchaus nothwendig. Organische Substanzen (Mehl, Fleisch), welche mit Wasser und wenig Luft in zugeschmolzenen Gefäfsen bei wechselnder Temperatur aufbewahrt wurden, erlitten zwar einen Anfang von Fäulnifs, zeigten sich jedoch, da dieselbe schnell wieder zum Stillstand kam, nach einem Jahre nicht erheblich verändert. Aehnlich verhielten sich saftige Früchte in mit Luft oder mit Kohlenpulver gefüllten und zugeschmolzenen Gefäfsen. Diese Früchte wurden jedoch ungeniefsbar.

Mannit.

G. Hirzel (1) hat die von Ubaldini (2) beschriebenen Verbindungen des Mannits mit alkalischen Erden von Neuem und mit zuverlässigerem Resultat untersucht. Zur Darstellung dieser Verbindungen wurden 200 Grm. Mannit mit 66 Grm. Kalkhydrat (oder der äquivalenten Menge von Baryt- und Strontianhydrat) und 660 Grm. Wasser zwei Tage unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen, die gebildete Lösung in 81 procentigen Weingeist filtrirt und der Niederschlag im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet. Die Verbindungen fallen in weifsen Flocken

mentel hiernach nicht mehr für zulässig. — J. Lemaire (Compt. rend. LIX, 317) constatirte die Anwesenheit pflanzlicher und thierischer Keime in der Atmosphäre, indem Er den atmosphärischen Wasserdampf durch Kältemischungen verdichtete und das erhaltene Wasser mit dem gleichen oder doppelten Volum Luft in Berührung liefs. Es entwickelten sich in solchem Wasser in allen Fällen Mikrophyten und Mikrozoen, besonders Bacterium-, Vibrio- und Spirillumarten, zuletzt Monaden; reichlich in dem von den Sumpfgegenden der Sologne stammenden, in geringerer Menge in dem im Pariser Pflanzengarten gesammelten (diese beiden gingen schnell in Fäulnifs über), spärlich in dem an einem sehr gesunden Orte (Romainville) erhaltenen, welches sich bei der Aufbewahrung nicht veränderte. Lemaire beschrieb ferner (Compt. rend. LIX, 425) einige Versuche, welche dafür sprechen, dafs diese Keime aus Flüssigkeiten, in welchen sie gebildet wurden, entweder mit dem verdunstenden Wasser oder in Folge von Gasentwickelung in die Atmosphäre übergehen. — (1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 50; Bull. soc. chim. [2] III, 198. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., VII, 794.

Mannit. nieder, welche sich zu klebrigen oder syrupartigen, nach dem Trocknen gelblichen Massen von nachstehender Zusammensetzung vereinigen:

Mannitkalk	$2\ C_{12}H_{14}O_{12}, 3\ CaO$
Mannitbaryt	$C_{12}H_{14}O_{12}, BaO$
Mannitstrontian	$2\ C_{12}H_{14}O_{12}, SrO.$

Salpeters. Silberoxyd, -Quecksilberoxydul, Gold- und Quecksilberchlorid werden nach Hirzel selbst in der Siedehitze nicht durch Mannit reducirt; aus essigs. und reinem Silberoxyd scheiden sich in der Wärme oder bei längerem Stehen in der Kälte Silberspiegel ab. Wasserstoffsuperoxyd erzeugt aus Mannit einen sauer reagirenden Körper, welcher alkalische Kupferlösung reducirt.

Reiner Mannit reducirt, nach H. Bodenbender (1), alkalische Kupferoxydlösung wie andere Zuckerarten; bei gewöhnlicher Temperatur jedoch erst nach längerer Zeit, bei 40 bis 50° rascher. Die Reduction scheint nicht in constanten Verhältnissen stattzufinden; einige Versuche ergaben annähernd 2 Aeq. Kupferoxyd auf 7 Aeq. Mannit. Sättigt man eine Mannitlösung mit Kalkhydrat und Kupferoxyd, so tritt bei 60 bis 70° ebenfalls, wiewohl sehr langsam, eine Ausscheidung von Kupferoxydul ein, unter Bildung einer nicht näher untersuchten organischen Säure.

Nitromannit. Th. Tichanowitsch (2) hat Näheres über die schon im Jahresber. f. 1863, 584 erwähnten Zersetzungsproducte des Nitromannits durch Ammoniak mitgetheilt. Der angewendete reine Nitromannit schmolz bei 72°, hatte die spec. Drehkraft + 48,8, löste sich bei 12°,8 in 34,4 Th. Alkohol (spec. Gew. 0,81), bei 9° in 24,4 Th. Aether und zersetzte sich trocken bei 120°, feucht schon bei 100°. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische

(1) Aus der Zeitschr. des Vereins f. Rübenzuckerindustrie XIV, 809 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 724. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 482.

Lösung desselben scheidet sich unter Gasentwickelung eine schwarze halbflüssige Masse aus, während in der gelben überstehenden Flüssigkeit zwei Körper, ein fester (a) und ein syrupartiger (b) gelöst bleiben. Der feste krystallisirt, nach der Entfernung des Aethers, aus Alkohol in oft zolllangen, sternförmig gruppirten Nadeln, die rasch undurchsichtig werden, beim Erhitzen schwach, durch Schlag stärker verpuffen und sich bei 60° in etwa 500 Th. Wasser, bei 12°,8 in 0,66 Th. Alkohol und bei 9° in 0,76 Th. Aether lösen. Die spec. Drehkraft ist = + 55, der Schmelzpunkt 77 bis 79° und die Analyse gab Zahlen, aus welchen sich die Formeln

Nitromannit.

$$\Theta_6H_8\Theta H(N\Theta_2)_5 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}\Theta_6H_8(N\Theta_2)_5\\ \Theta_6H_8(N\Theta_2)_5\end{matrix}\right\}\Theta$$

berechnen lassen. Durch Einwirkung von Schwefelammonium entsteht aus diesem Körper wieder Mannit. — Der syrupartige Körper (b) läfst sich aus der alkoholischen Mutterlauge durch Wasser abscheiden und bildet einen in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 40° dünnflüssigen Syrup, welcher durch Schlag noch stärker als Nitromannit detonirt. Die Analyse entspricht der Formel des Nitromannitans, $\Theta_6H_8(N\Theta_2)_4\Theta$. Durch längere Einwirkung von alkoholischer Kalilauge entsteht daraus, neben salpeters. Kali, ein syrupartiger, in Wasser und in absolutem Alkohol aber nicht in Aether löslicher Körper von der Zusammensetzung des Mannitans, $\Theta_6H_8(H\Theta)_4\Theta$. Dieser letztere entsteht auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitromannit oder von Barythydrat auf den krystallisirten Körper (a). — Die oben erwähnte halbflüssige schwarze Masse enthält, neben viel salpeters. und salpetrigs. Ammoniak, in dem nicht in Alkohol aber in heifsem Wasser löslichen Theil eine geringe Menge eines weifsen, in mikroscopischen Tafeln krystallisirenden Körpers, der beim Erhitzen nicht verpufft, mit Kali Ammoniak entwickelt und unter Verbreitung des Geruchs nach Blausäure sublimirt. Der Kohlenstoff- und

Nitromannit. Wasserstoffgehalt entspricht der Formel $C_6H_8(NH_2)_4O$. — Concentrirte alkoholische Kalilösung erzeugt, wie Tichanowitsch (1) noch vorläufig mittheilt, in einer weingeistigen Lösung von Nitromannit einen braunen, weder Mannit noch Mannitan enthaltenden, aber mit verdünnter Schwefelsäure ein brennbares Gas entwickelnden Körper. Magnesia und Zinkoxyd scheinen dagegen bei längerem Kochen mit der alkoholischen Lösung des Nitromannits Nitromannitan zu erzeugen und ebenso findet sich unter den Zersetzungsproducten des Nitromannits durch Bromwasserstoff eine Substanz von der Zusammensetzung des Mannitandibromhydrins.

Nitromannit entwickelt, nach E. J. Mills (2), beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,603) Stickoxyd neben wenig Stickoxydul, und es bleibt eine braune Masse, welcher, nach der Behandlung mit kohlens. Blei, durch Alkohol regenerirter Mannit entzogen werden kann. Ammoniak wird hierbei nicht gebildet, wohl aber eine geringe Menge eines bei 100° braun werdenden Körpers. Die Hauptreaction verläuft nach der Gleichung :

$$C_6H_8(NO_2)_6O_6 + 18\,HJ = C_6H_{14}O_6 + 6\,H_2O + 6\,NO + 18\,J.$$

Inosit. W. Marmé (3) hat das Vorkommen des schon von Vohl (4) in der Veitsbohne (*Phaseolus vulgaris* L.) aufgefundenen Inosits noch in folgenden anderen Pflanzen beobachtet : 1) *Papilionaceen* : in den grünen Schoten und unreifen Samen der Gartenerbse (*Pisum sativum* L.) ; in den unreifen Früchten der Linse (*Lathyrus lens* K.) und der Acazie (*Robinia pseudacacia* L.). 2) *Cruciferen* : in den Köpfen von *Brassica oleracea capitata* L. 3) In dem Kraut von *Digitalis purpurea.* 4) *Compositae* : in den Blättern und Stengeln (nicht in den Blüthen und Wurzeln)

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 489. — (2) In der S. 422 angef. Abhandl. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 222 ; J. pr. Chem. XCIII, 479 ; Chem. Centr. 1864, 881 ; Bull. soc. chim. [2] I, 388 ; J. pharm. [4] II, 78. — (4) Jahresber. f. 1856, 667 ; f. 1858, 489.

Inosit.

von *Taraxacum officinale* W. 5) *Solaneen* : in den Sprossen der Kartoffeln, nicht in *Lycium barbarum*. 6) *Monocotyledonen* : in dem grünen Kraut und den unreifen Beeren des Spargels, nicht aber in frisch gekeimter Gerste. Von *Acotyledonen* zeigten *Lactarius piperatus* L. und *Clavaria crocea* P. die Reaction auf Inosit. Zur Abscheidung des Inosits wurden die wässerigen, durch geeignete Behandlung (mit Gerbsäure, Kalkmilch oder Thierkohle) entfärbten Pflanzenauszüge zuerst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig (zuletzt unter Zusatz von Ammoniak) ausgefällt, die gut ausgewaschenen Bleiessigniederschläge mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das verdampfte Filtrat nach dem von Cloëtta (1) angegebenen Verfahren mit 2 Vol. Alkohol behandelt, wo nach einigen Tagen (namentlich bei Zusatz von etwas Aether) der Inosit in blumenkohlähnlichen Krystallen anschiefst oder die Lösung wenigstens die characteristische Reaction (rosenrothe Färbung nach dem Verdampfen mit Salpetersäure, dann mit Ammoniak und Chlorcalcium) zeigt. Auch frisches, rasch vom Albumin befreites Ochsenblut giebt bei ähnlicher Behandlung die Reaction auf Inosit. — H. Reinsch (2) hat aus jungen Bohnen (*Phaseolus vulgaris*), die noch keine festen Kerne hatten, durch Auskochen mit Wasser, Dialysiren, Verdampfen zum Syrup und Behandeln mit 90procentigem Alkohol eine als *Phaseolit* bezeichnete süfsschmeckende Zuckerart erhalten, deren Krystalle nach Pfaff's Bestimmung dem triklinometrischen System angehören. Da die von Vohl in den unreifen Bohnen aufgefundene Zuckerart mit Inosit identisch sein soll und letzterer nach Scherer (3) monoklinometrisch krystallisirt, so wäre die Identität des Phaseolits oder Phaseomannits mit dem Inosit noch genauer festzustellen.

(1) Jahresber. f. 1855, 748. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXI, 77; Chem. Centr. 1864, 975. — (3) Jahresber. f. 1850, 538.

Mycose. H. Stickel hat, wie H. Ludwig (1) mittheilt, gefunden, dafs im Hollunderschwamm (*Fungus Sambuci*) neben viel Bassorin und fetten Substanzen, eine nicht unbedeutende Menge Mycose enthalten ist.

Everniin. Fr. Stüde (2) hat aus der *Evernia prunastri* eine als *Everniin* bezeichnete, den Zuckerarten sich anschliefsende Substanz dargestellt. Man erhält dieselbe durch Maceriren der Flechte mit verdünnter Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (bis die Lösung eine dunkelgrüne Färbung angenommen hat) und Vermischen des Filtrats mit Alkohol. Die ausgeschiedenen bräunlichen Flocken werden durch wiederholtes Lösen in Wasser, Kochen mit Thierkohle und Behandeln mit Alkohol oder Aether von färbenden Materien befreit; einen Rückhalt von in Alkohol unlöslichen Salzen entfernt man durch Stehen der wässerigen Lösung, wo dieselben herauskrystallisiren. Das Everniin ist ein geruch- und geschmackloses, gelblichweifses, amorphes Pulver, welches in kaltem Wasser aufquillt, beim Erwärmen sich aber sehr leicht löst. Es ist ferner leicht löslich in Natronlauge und in verdünnten Säuren, aber unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässerige, opalisirende Lösung giebt mit Bleizucker und Ammoniak einen in Essigsäure löslichen Niederschlag; auch wird sie, wie das Glycogen, durch einen grofsen Ueberschufs von Eisessig gefällt. Das Everniin hat die Eigenschaft Schwefelblei (durch Kalilauge wieder abscheidbar) und schwefels. Blei in Lösung zu halten; mit Jod giebt es keine Färbung, durch verdünnte Säuren (aber nicht durch Speichel) wird es rasch in Traubenzucker umgewandelt. Die Analyse entspricht der Formel $C_{18}H_{14}O_{14}$. — Aus der *Borrera ciliaris* läfst sich dieselbe oder eine sehr nahe verwandte Substanz

(1) Arch. Pharm. [2] CXIX, 242; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 544. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 241; J. pharm. [4] I, 387; Bull. soc. chim. [2] III, 199.

darstellen. — Wie das Everniin so besitzt, nach Stüde (1), auch das (aus Kalbsleber erhaltene) Glycogen, ferner Inulin, Lichenin, Gummi und ein in der *Parmelia parietina* vorkommender Körper, die Eigenschaft, Schwefelblei und schwefels. Blei zu lösen. Fällt man eine mit Bleizucker vermischte Glycogenlösung vollständig mit Ammoniak und zersetzt die heifse essigs. Lösung des Niederschlags, so bildet sich eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche auch bei längerem Stehen nicht klar wird. Kalilauge scheidet, namentlich beim Erwärmen, das Schwefelblei leicht ab.

Pectin.

Zur Darstellung des Pectins empfiehlt Stüde (2) nachstehendes Verfahren. Fein zerriebene weifse Rüben werden bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden mit destillirtem Wasser macerirt, die abgeprefste Flüssigkeit durch einmaliges Aufkochen von Eiweifs befreit und dann mit Bleiessig gefällt. Der ausgewaschene, aus Pectinbleioxyd und schwefels. Blei bestehende Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die abfiltrirte und concentrirte Lösung mit Alkohol gefällt (3). Oder man verdampft das von Eiweifs getrennte Filtrat zur Syrupdicke, vermischt mit Alkohol und reinigt das ausgefällte Pectin durch Lösen in Wasser, Entfärben mit Thierkohle, Auskrystallisiren der Salze und Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure zur Umwandlung einer (unten erwähnten) glycogenen Substanz in Zucker. Alkohol fällt dann reines Pectin als nach dem Trocknen weifse, geruch- und ge-

(1) Aus der Zeitschr. f. rat. Med. [3] XXI, 28 in Chem. Centr. 1864, 746. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 244. — (3) Verwendet man bei diesem Verfahren Bleizucker (statt Bleiessig) zur Fällung des Rübenauszugs, so bildet sich nach Stüde ein weniger voluminöser (pectinfreier) Niederschlag, der neben schwefels. Blei die Bleiverbindung einer (indessen noch nicht rein dargestellten) glycogenen Substanz enthält. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und fällbar durch neutrales essigs. Blei. Mit Jodtinctur giebt sie eine schön violette Färbung und mit Schwefelsäure behandelt geht sie leicht in Zucker über.

Pectin. schmacklose amorphe Substanz, welche sich leicht in Wasser, Alkalien und Säuren, aber nicht in Alkohol und Aether löst. Die opalisirende wässerige Lösung wird durch Alkohol und Aether, durch Bleiessig oder durch Bleizucker auf Zusatz von Ammoniak, aber nicht durch Bleizucker für sich (selbst nicht nach längerem Stehen) gefällt. Die Bleiniederschläge lösen sich in Essigsäure oder in Natronlauge, aber nicht in Ammoniak. Schwefels. Kupferoxyd giebt eine ebenfalls in ätzendem Alkali lösliche Fällung. Jod ist ohne Einwirkung und bei der Behandlung mit verdünnten Säuren entsteht kein Traubenzucker. Eisessig erzeugt in der wässerigen Lösung keinen Niederschlag und Schwefelblei oder schwefels. Blei werden durch das Pectin nicht in Lösung gehalten. Stüde bestätigt ferner die Angabe von Fremy, dafs das Pectin in der Pflanze ursprünglich an Kalk gebunden sei. Behandelt man reife, fein zerriebene und durch Waschen mit Wasser von allen Salzen befreite weifse Rüben mit sehr verdünnter Schwefelsäure, so geht neben Pectin stets auch Kalk in Lösung.

J. Wiesner (1) hat über das Auftreten von Pectinkörpern in den Geweben der Runkelrübe Mittheilungen gemacht, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Salicin. N. Lisenko (2) hat das Helicin (das Glucosid der salicyligen Säure) in analoger Weise in Salicin umgewandelt, wie Reinecke und Beilstein (3) die salicylige Säure in Saligenin. Digerirt man eine wässerige Lösung von Helicin mit einem Ueberschufs von Natriumamalgam und verdampft nach dem Uebersättigen mit Kohlensäure zur Trockne, so entzieht Alkohol dem Rückstand Salicin, welches mit allen Eigenschaften des natürlichen herauskrystallisirt.

(1) Aus den Wien. Acad. Ber. L (2. Abth.) in Chem. Centr. 1865, 248. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 577. — (3) Jahresber. f. 1863, 349.

Eine concentrirte wässerige Lösung von Salicin erstarrt, nach J. Stenhouse (1), in Berührung mit Chlorjod nach einiger Zeit zu einem Brei von weifsen, Jod enthaltenden, aber bis jetzt nicht weiter untersuchten Nadeln. Phloridzin liefert unter denselben Umständen amorphe Producte.

Arbutin.

C. Zwenger und C. Himmelmann (2) haben zur Ermittelung der Frage, ob das bei der Destillation der Extracte von Ericineen sich bildende Hydrochinon (Uloth's Ericinon, vgl. S. 399) von einem Gehalt an Chinasäure oder an Arbutin abstamme, das Wintergrün (*Pyrola umbellata*) näher untersucht und nachgewiesen, dafs diese Pflanze keine Chinasäure, wohl aber Arbutin enthält. Der durch Fällung des concentrirten wässerigen Decocts der Blätter mit Bleiessig entstehende Niederschlag ist frei von Chinasäure, während das vom Blei befreite und verdampfte Filtrat (das bei der Destillation für sich Hydrochinon und mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon lieferte) an eine Mischung von 8 Th. Aether und 1 Th. Weingeist bei wiederholter Behandlung Arbutin abgab, welches aus den letzten Auszügen leicht und in reichlicher Menge krystallisirt. Das so gewonnene Arbutin entspricht bei 100° getrocknet der Formel $C_{24}H_{16}O_{14}$; lufttrocken ist es $C_{24}H_{16}O_{14} + HO$ (mit 3,2 pC. Wasser) oder $C_{24}H_{16}O_{14} + 4HO$ (mit 11,7 pC. Wasser). Es bildet farblose, seideglänzende, bitter schmeckende Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und in siedendem Wasser, kaum in Aether lösen, bei 170° schmelzen, durch Metallsalze nicht gefällt werden und alkalische Kupferoxydlösung nicht reduciren. Durch Spaltung mit Säuren entsteht Zucker und Hydrochinon. Unter den Producten der trockenen Destillation findet sich ebenfalls Hydrochinon, aber kein Brenzcatechin.

(1) In der S. 348 angef. Abhandl. — (2) In der S. 398 angef. Abhandl.

Coriamyrtin. J. Riban (1) hat in dem Gerberstrauch (*Coriaria myrtifolia*) ein krystallisirbares Glucosid, das *Coriamyrtin*, aufgefunden, welches die narcotische Wirkung der Pflanze bedingt. Man erhält es durch Fällen des Saftes oder des wässerigen Aufgusses der Blätter mit Bleiessig, Verdampfen des mit Schwefelwasserstoff behandelten Filtrats und Schütteln des syrupartigen Rückstands mit Aether. Letzterer hinterläfst das durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigende Coriamyrtin beim Verdunsten. Aus den jungen, 40 bis 50 Centim. hohen Trieben erhält man am meisten; die Früchte werden zweckmäfsig vorher der Gährung unterworfen. Das Coriamyrtin krystallisirt in farblosen, 4 bis 6 seitigen Prismen von stark bitterem Geschmack. Es löst sich leicht in heifsem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, aber nur schwer in Wasser. 100 Th. kalten Wassers lösen nur 1,44 Th. Es lenkt (mit einem Rotationsvermögen von etwa 24^0) das polarisirte Licht nach Rechts ab, schmilzt ohne Wasserverlust bei 220^0 und erstarrt krystallinisch. Es ist völlig neutral, enthält keinen Stickstoff und spaltet sich mit verdünnten Mineralsäuren in Glucose und einen harzartigen Körper, das *Coriamyretin*. Synaptase bewirkt keine Spaltung. Die Analyse des Coriamyrtins gab 63,7 bis 63,9 pC. Kohlenstoff, 6,5 pC. Wasserstoff und 29,6 pC. Sauerstoff. 0,2 Grm. bewirken bei einem Hunde nach 20 Minuten heftige tetanische Convulsionen, Zusammenziehung der Pupille, Unempfindlichkeit und nach $1^1/_4$ Stunde den Tod; 0,02 Grm. tödten ein Kaninchen bei subcutaner Injection.

Amygdalin. G. C. Wittstein (2) ermittelte das Verhalten des Amygdalins zu Aether, Alkohol und Wasser. In Aether ist dasselbe ganz unlöslich; von Alkohol und Wasser sind erforderlich zur Lösung von 1 Th. Amygdalin :

(1) Bull. soc. chim. [2] I, 87; bezüglich der giftigen Wirkung auch Compt. rend. LVII, 798; J. pharm. [3] XLV, 487; Chem. Centr. 1864, 367; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 98. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 372; Chem. Centr. 1865, 142.

	Alkohol: spec. Gew. 0,819	Alkohol: spec. Gew. 0,939	Wasser:
bei 8 bis 12°	904 Th.	148 Th.	12 Th.
in der Siedehitze	11 „	12 „	unbegrenzte Löslichkeit

Turpethin.

H. Spirgatis (1) hat im Anschluſs an die früheren Mittheilungen (2) über das (wahrscheinlich mit Jalappin identische) Scammonin, auch das Harz der Wurzel von *Ipomoea Turpethum* R. Br. untersucht. Die Wurzel enthält gegen 4 pC. Harz, von dem etwa 1/20 in Aether löslich ist. Die Untersuchung erstreckt sich auf den in Aether unlöslichen Theil. Zur Gewinnung des Harzes wird die Wurzel mit kaltem Wasser erschöpft, nach dem Trocknen mit Alkohol ausgezogen, die alkoholischen Auszüge der Destillation unterworfen und der Rückstand mit Wasser vermischt. Die ausgeschiedene braungelbe Masse wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, nach dem Trocknen vier- bis fünfmal mit Aether geschüttelt und dann ebenso oft aus der Lösung in absolutem Alkohol durch Aether gefällt. Das so erhaltene Harz, das *Turpethin*, ist eine bräunlichgelbe, geruchlose, nach und nach einen scharfen, bitterlichen Geschmack entwickelnde Masse, welche beim Pulvern stark die Schleimhäute der Nase und des Mundes reizt. Es löst sich wie Jalappin und Scammonin leicht in Alkohol, aber nicht auch, wie diese, in Aether. Es schmilzt bei etwa 183°, löst sich in concentrirter Schwefelsäure langsam zu einer rothen Flüssigkeit und besitzt dieselbe, der Formel $C_{68}H_{56}O_{32}$ entsprechende, Zusammensetzung wie Jalappin und Scammonin. Auch gegen Basen verhält es sich ähnlich, indem es durch diese unter Aufnahme von Wasser in *Turpethsäure*, $C_{68}H_{60}O_{36}$,

(1) J. pr. Chem. XCII, 97; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 442; Chem. Centr. 1864, 763; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 386; Bull. soc. chim. [2] II, 382; Instit. 1864, 403; J. pharm. [4] I, 286. — (2) Jahresber. f. 1858, 450.

Turpethin. umgewandelt wird. Löst man Turpethin in der Wärme in Barytwasser und entfernt dann den Baryt mit Schwefelsäure, die überschüssige Schwefelsäure mit Bleioxydhydrat und letzteres mit Schwefelwasserstoff, so bleibt nach dem Verdampfen die Turpethsäure als amorphe, gelbliche, in Wasser leicht lösliche, stark sauer reagirende, säuerlichbitter schmeckende Masse. Zwei Barytsalze führten zu den Formeln $C_{68}H_{59}BaO_{36}$ und $C_{68}H_{58}Ba_2O_{36}$. Bei der Behandlung mit Mineralsäuren spalten sich das Turpethin oder die Turpethsäure unter Bildung von Zucker und einer fettartigen Säure, der *Turpetholsäure*, welche letztere als gelblichweifses, körniges Conglomerat sich abscheidet. Nach dem Waschen mit Wasser und wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle, bildet sie eine weifse, aus feinen mikroscopischen Nadeln bestehende Masse; sie ist geruchlos, schmeckt kratzend, reagirt sauer, löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether, schmilzt bei etwa 88° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen ähnlich wie die Scammonolsäure unter Verbreitung eines weifsen, Auge und Nase heftig reizenden Rauchs. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{32}H_{32}O_8$. Das Natronsalz, $C_{32}H_{31}NaO_8$, ist eine weifse, seideglänzende Masse, an welcher sich unter dem Mikroscop scharf ausgeprägte rhombische Platten, mit Winkeln von etwa 55 und 125°, erkennen lassen. Das Barytsalz, $C_{32}H_{31}BaO_8$, ist amorph. Der neben Turpetholsäure entstehende Zucker reducirt alkalische Kupferlösung, ist gährungsfähig und verhält sich wie Glucose. Das Turpethin ist demnach, wie das Convolvulin, Jalappin und Scammonin, ein Glucosid, das aber in Aether unlöslich ist und dessen Spaltung der Gleichung : $C_{68}H_{56}O_{32} + 12\,HO = C_{32}H_{32}O_8 + 3\,C_{12}H_{12}O_{12}$ entspricht.

Sennepikrin. In den Sennesblättern fand H. Ludwig (1), aufser den schon früher von Lassaigne und Feneulle, sowie

(1) Arch. Pharm. [2] CXIX, 42; Chem. Centr. 1865, 175.

von Bley und Diesel (1) erwähnten Bestandtheilen, einen unkrystallisirbaren Bitterstoff, das *Sennepikrin*, und ein bitter und kratzend schmeckendes Weichharz. Zur Darstellung des Sennepikrins wird das in Wasser gelöste weingeistige Extract der Sennesblätter wiederholt mit Thierkohle behandelt, letztere, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, mit starkem Weingeist ausgekocht und die weingeistige Lösung mit fein geriebenem Bleioxyd eingetrocknet. Der Rückstand liefert durch Digestion mit starkem Weingeist eine Flüssigkeit, welche, nach Entfernung des gelösten Blei's mit Schwefelwasserstoff, beim Stehen eine kleine Menge eines krystallisirten phosphors. Salzes abscheidet. Die hiervon getrennte Lösung wird, nach Entfernung des Weingeists, mit Gerbsäure gefällt, der Niederschlag mit Bleioxyd eingetrocknet, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen und das Filtrat verdunstet, wo der Bitterstoff neben dem oben erwähnten, in Aether löslichen Weichharze zurückbleibt. Das so erhaltene Sennepikrin ist bräunlichgelb, dem Jalappenharz ähnlich, leichtlöslich in Weingeist, schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Aether und von süfslich bitterem Geschmack. Es wird in wässeriger Lösung durch Gerbsäure gefällt und durch Alkalien röthlich, durch Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Kochen mit Säuren spaltet es sich in Zucker und in ein flüchtiges, ölartiges, aromatisch riechendes Product. Das Weichharz zeigt gegen Säuren ein ähnliches Verhalten.

Sennepikrin.

F. Sestini (2) hat die Einwirkung des Lichts auf das Santonin näher untersucht. Er überzeugte sich, dafs das Santonin im Sonnenlicht ebensowohl unter Wasser, Alkohol oder Aether, wie in einer Atmosphäre von Kohlensäure, aber nicht innerhalb einer (die chemisch wirkenden

Santonin.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 828. — (2) Bull. soc. chim. [2] II, 21; im Ausz. Chem. News X, 110.

Santonin.

Strahlen nicht durchlassenden) gesättigten Lösung von salpeters. Uranoxyd gelb wird. Das im Sonnenlicht gelb gewordene Santonin riecht schwach harzartig, schmeckt sehr bitter und giebt an Wasser eine geringe Menge einer gelblichen, bitteren und sauer reagirenden Substanz ab, welche schon in der Kälte nach 8 bis 10 Stunden alkalische Kupferoxydlösung reducirt. Bei der Destillation dieser wässerigen Lösung geht eine saure Flüssigkeit über, welche, wie Ameisensäure, salpeters. Silber und Quecksilberchlorid reducirt und durch essigs. Blei weiſs gefällt wird. Der nicht flüchtige Theil ist dunkelroth, harzartig und ohne reducirende Wirkung auf Kupferoxyd. In Alkohol löst sich das gelb gewordene und mit Wasser behandelte Santonin zum gröſseren Theil zu einer gelben Flüssigkeit, welche neben unverändertem Santonin eine in Alkohol und Aether leichter lösliche bernsteingelbe harzartige Substanz enthält. Diese letztere, die *Photosantoninsäure*, bildet sich (neben Ameisensäure) in etwas reichlicherer Menge beim einmonatlichen Stehen einer alkoholischen Santoninlösung im Sonnenlicht. Die durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Aether gereinigte Substanz ist harzartig, bei etwa 100° schmelzbar, nur wenig in kaltem, etwas mehr (mit saurer Reaction) in siedendem Wasser löslich, schwerlöslich in Schwefelkohlenstoff, löslicher in Alkohol und besonders in Aether. Die Analysen entsprechen der Formel $C_{11}H_{14}O_{3}$.

Pflanzenchemie und Pflanzenanalysen. Gasumtausch bei Pflanzen.

F. de Fauconpret (1) hat, nach einer vorläufigen Mittheilung, Untersuchungen angestellt über den Einfluſs der Temperatur auf die von einer Pflanze absorbirte oder ausgehauchte Menge von Kohlensäure, sei es im Dunkeln,

(1) Compt. rend. LVIII, 334; Instit. 1864, 49.

im zerstreuten Licht oder im directen Sonnenlicht. Er leitete über die unter einer Glocke befindlichen Pflanzen ohne Wurzeln (Zweige oder Blätter) während einer Stunde einen mit Feuchtigkeit gesättigten und im Fall der Einwirkung des directen Sonnenlichts auch $^1/_{10}$ Kohlensäure enthaltenden Luftstrom (20 Liter) und ermittelte die Menge der absorbirten oder ausgehauchten Kohlensäure durch die Analyse der ein- und austretenden Luft. Als Resultat dieser Versuche hebt Er hervor, dafs die von einer und derselben Pflanze absorbirten oder ausgehauchten Kohlensäuremengen, unter sonst gleichen Bedingungen, mit der Temperatur und bei derselben Temperatur auch mit der Pflanze variiren. Das Gesetz, nach welchem dieser Wechsel der Kohlensäuremengen mit der Temperatur stattfinde, lasse sich durch eine parabolische Formel ausdrücken.

Gasumtausch bei Pflanzen.

P. P. Dehérain (1) fand, dafs gesunde Wasserpflanzen, welche in kohlensäurehaltigem Wasser im Sonnenlicht reichlich Sauerstoffgas entwickelten, bei Lichtabschlufs in gewöhnlichem lufthaltigem Wasser den absorbirten Sauerstoff des letzteren unter Bildung von Kohlensäure vollkommen verzehren und dann unter Fäulnifs absterben.

C. Lea (2) fand bei Versuchen über den Einflufs des Ozons und einiger anderen Substanzen auf den Keimungs- und Vegetationsprocefs, dafs Waizen- und Maiskörner, welche auf der Oberfläche von, verschiedene Salze enthaltendem Wasser oder von Flufswasser sich befanden, in einer (mittelst übermangans. Kali und Schwefelsäure erzeugten) Ozonatmosphäre die Würzelchen fast sämmtlich nach oben in die Luft richteten, während unter sonst gleichen Verhältnissen in gewöhnlicher Luft diefs nicht eintrat, die Pflänzchen aber rascher sich entwickelten und die Samen mit einer Schimmeldecke sich überzogen. In

(1) Bull. soc. chim. [2] II, 136. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 373; Chem. Centr. 1864, 971.

einer völlig kohlensäurefreien Atmosphäre keimten die Samen ganz normal; in einer solchen von reiner Kohlensäure, in Luft, welche Dampf von Aether oder salpeters. Methyl enthielt, so wie in nur wenig Oxalsäure oder Pikrinsäure enthaltendem Wasser trat dagegen keine Keimung ein.

Athmen der Früchte.

A. Cahours (1) hat Untersuchungen angestellt über die chemischen Processe, welche in dem fleischigen Pericarpium reifer Früchte (Orangen, Citronen, Granaten, Birnen und Aepfeln) vor sich gehen, mit besonderer Rücksicht auf die Menge und die Zusammensetzung der im Pericarpium enthaltenen Gase, sowie bezüglich des Verhaltens der Frucht, ihrer Hülle und des fleischigen Theils zu Sauerstoff oder Luft. Völlig reife Orangen, Citronen oder Aepfel, welche sich in einer mit reinem Sauerstoff oder mit Luft gefüllten Glocke befinden, nehmen eine gewisse Menge Sauerstoff auf und entwickeln dafür nahezu ein gleiches Vol. Kohlensäure, deren Menge im zerstreuten Licht stets mehr beträgt als im Dunkeln und die auch von dem Moment an, wo die innere Fläche der Hülle sich verändert, nicht mehr stufenweise, sondern bedeutend sich vermehrt. Das durch Erhitzen des Saftes — gleichgültig ob derselbe durch Auspressen unter Quecksilber oder an der Luft gewonnen ist — entwickelte Gas enthält nur Stickstoff und Kohlensäure, und zwar liefern : reife Orangen 8 pC. vom Vol. des Safts an Gas, zu $^4/_5$ aus Kohlensäure und $^1/_5$ aus Stickstoff bestehend; Citronen 6 pC., auf 7 Vol. Kohlensäure 3 Vol. Stickstoff enthaltend; Granaten 5 pC., von annähernd gleicher Zusammensetzung wie das Gas aus Citronen; Birnen liefern weniger und auch an Kohlensäure ärmeres Gas als die Granaten; Aepfel (Reinetten, Calvillen) geben kaum 3 pC., auf 4 bis 4,5 Vol. Kohlen-

(1) Bull. soc. chim. [2] I, 254; Compt. rend. LVIII, 495, 653; Instit. 1864, 81, 123; J. pr. Chem. XCIII, 5; Chem. Centr. 1864, 394, 396; Chem. News IX, 177.

säure 6 bis 5,5 Vol. Stickstoff enthaltend. Drückt man den Saft erst dann aus, wenn die Frucht ohne Veränderung der Hülle bis zu einem gewissen Grad weich geworden ist, so entwickelt derselbe weit mehr und auch an Kohlensäure reicheres Gas und eben so vermehrt sich nach dem völligen Verschwinden des Sauerstoffs das Volum der Luft, in welchem die Früchte sich befinden, durch fortdauernde Entwickelung von Kohlensäure. Das Nämliche findet statt in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Stickstoff, wenn die reifen Früchte im Innern eine beginnende Zersetzung erleiden. Besondere Versuche mit Orangen führten zu dem Resultat, dafs diese Zunahme an Kohlensäure nicht etwa Folge einer Verdrängung derselben durch Stickstoff, sondern das Product einer im Innern der Frucht vor sich gehenden Zersetzung ist. — Chatin (1) bestätigt die übrigens schon von Fremy (2) beobachtete Thatsache, dafs in den reifen Früchten nur Kohlensäure und Stickstoff enthalten sei. Er fand in dem (2 bis 11 Vol.-pC. des Safts betragenden) Gase 23 bis 99 pC. Kohlensäure und vermuthet, dafs die beim Weichwerden der Früchte auftretende Kohlensäure nicht einem Gährungsprocefs, sondern einer Zersetzung von gerbstoffähnlichen Substanzen ihre Entstehung verdanke. Fremy (3) bemerkt hierzu, dafs die Beobachtungen von Cahours und von Chatin sich durch die Annahme in Einklang bringen lassen, dafs bei der Reife der Früchte ein Oxydationsprocefs und bei der später eintretenden Zersetzung eine geistige Gährung eintrete. Der hierbei neben Kohlensäure erzeugte Alkohol bilde mit den Säuren der Früchte aromatische zusammengesetzte Aether.

Athmen der Früchte.

Cahours (4) hat ferner eine Reihe von Versuchen

Athmen der Blüthen.

(1) Compt. rend. LVIII, 576; Instit. 1864, 128; Chem. Centr. 1864, 395. — (2) Berzelius' Jahresber. XXVI, 415. — (3) Compt. rend. LVIII, 656. — (4) Bull. soc. chim. [2] II, 146; Compt. rend. LVIII, 1206; Instit. 1864, 202; Chem. Centr. 1865, 15; Phil. Mag. [4] XXVIII, 167; Chem. News X, 146.

über den Gasaustausch der Blüthen angestellt, im Wesentlichen mit nachstehendem Resultat : Eine jede Blume nimmt aus der sie umgebenden Luft Sauerstoff auf und haucht Kohlensäure in wechselnder Menge aus. Die Kohlensäurebildung wird etwas begünstigt durch das Licht, namentlich in reinem Sauerstoff; sie ist ziemlich rasch zwischen 15 und 25°, aber langsam zwischen 5 und 10°. Der Geruch der Blumen ist hierbei nur von untergeordnetem Einflufs, dagegen zeigt sich bei der Knospe eine etwas stärkere Kohlensäurebildung als bei der vollkommen entwickelten Blume, und ebenso ist dieselbe bedeutender bei dem Pistill und den Staubfäden. Unabhängig von der durch Oxydation entstehenden, hauchen die Blumen auch etwas Kohlensäure in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Stickstoff aus.

Pflanzenentwickelung und -ernährung.

Arth. Gris (1) hat mikroscopische Beobachtungen über den Keimprocefs bei der *Mirabilis longiflora* angestellt. Als wichtigstes Resultat hebt Er hervor : Erschöpfung der Amylumkörner durch Resorption; Auftreten einer reichlichen Ablagerung von stärkmehlartiger und granulöser stickstoffhaltiger Materie in dem Parenchym und der Epidermis des Keims in den ersten Phasen des Keimprocesses; successive Resorption dieser Materien in dem Mafse, als sich die Gewebe selbst entwickeln und schliefsliches Auftreten des Chlorophylls.

Boussingault (2) hat eine Reihe von Versuchen über die Vegetation der Pflanzen im Dunkeln und in düngerfreiem Boden ausgeführt. Er ermittelte das aus einem bestimmten Gewicht der Samen (Erbsen, Waizen, Bohnen, Mais) unter diesen Umständen bei der Vegetation hervorgegangene Pflanzengewicht, so wie die Zusammen-

(1) Instit. 1864, 135. — (2) Compt. rend. LVIII, 881, 917; Instit. 1864, 153; Bull. soc. chim. [2] II, 294; Chem. News IX, 260; J. pr. Chem. XCIII, 1; Chem. Centr. 1864, 848; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 253.

Pflanzen-entwickelung und -ernährung.

setzung der Samen und Pflanzen nach ihren elementaren und näheren Bestandtheilen. Die nachstehende Tabelle enthält die Resultate einiger dieser Versuche; die Gewichte (in Grm.) beziehen sich auf die bei 110° getrockneten Samen oder Pflanzen. I. 10 Erbsen; keimten und wuchsen im Dunkeln während 56 Tagen 1 Meter hoch. II. 46 Waizenkörner; nach 50 Tagen 2-3 Decimeter hoch. III. 1 Maiskorn; nach 20 Tagen 20 Centimeter lang. IV. 2 Bohnen, in geglühtem Bimsstein gesät und mit destillirtem Wasser begossen; A. im dunkelen Zimmer; B. im Licht vegetirend.

				C	H	O	N	Asche
I.	Samen	2,237 Grm.	enth.	1,040	0,137	0,897	0,094	0,069
	Pflanze	1,076 „	„	0,473	0,065	0,397	0,072	0,069
	Diff.	—1,161		0,567	0,072	0,500	0,022	0,000
II.	Samen	1,665 „	„	0,758	0,095	0,718	0,057	0,038
	Pflanze	0,713 „	„	0,293	0,043	0,282	0,057	0,038
	Diff.	—0,952		0,265	0,052	0,436	0,000	0,000
III.	Samen	0,5292 „	„	0,2354	0,0336	0,242	0,0086	0,0096
	Pflanze	0,2900 „	„	0,1448	0,0195	0,116	0,0087	0,0100
	Diff.	—0,2392 „	„	0,0906	0,0141	0,126	0,0001	0,0004
IV. A.	Samen	0,926 „	„	0,4082	0,0563	0,3747	0,0413	0,0455
	Pflanze	0,566 „	„	0,2484	0,0331	0,1981	0,0408	0,0456
	Diff.	—0,360 „	„	0,1598	0,0232	0,1766	0,0005	0,0001
IV. B.	Samen	0,922 „	„	0,4064	0,0560	0,3780	0,0411	0,0455
	Pflanze	1,293 „	„	0,5990	0,0760	0,5321	0,0404	0,0455
	Diff.	+0,371 „	„	0,1926	0,0200	0,1591	0,0007	0,0000

Es ergiebt sich hieraus, daſs während der Vegetation im Dunkeln, unter dem alleinigen Einfluſs von Luft und Feuchtigkeit, ein Verlust von Kohlenstoff (als Kohlensäure), sowie von Wasserstoff und Sauerstoff (im Verhältniſs wie im Wasser) statt fand, der bei den Erbsen 52,9 pC. vom Gewicht der Samen, beim Waizen 42 pC., beim Mais 45 pC. betrug. Der Versuch IV. B. zeigt dagegen, daſs bei der Vegetation im Licht, unter sonst gleichen Bedin-

Pflanzenentwickelung und ernährung.

gungen, eine Aufnahme von Kohlenstoff, sowie von Wasserstoff und Sauerstoff im Wasserbildungsverhältnifs vor sich geht. Die im Dunkeln sich entwickelnde Pflanze entnimmt demnach alle Bestandtheile ihres Organismus dem Samenkorn, aus welchem sie hervorgeht; die Atmosphäre übt dabei nur eine oxydirende Wirkung aus. Die vergleichsweise Ermittelung einiger der näheren Bestandtheile der Samen und der daraus im Dunkeln entwickelten Pflanze ergab folgende Resultate : I. 22 Maiskörner, in feuchtem Bimsstein während 20 Tagen sich entwickelnd; II. 1 Maiskorn, nach 30 Tagen :

			Stärkmehl und Dextrin	Glucose und Zucker	Oel	Cellulose	Stickstoffh. Materie	Asche	Unbest. Substanzen
I.	Samen	8,636 Grm.	6,386	—	0,463	0,516	0,880	0,156	0,235
	Pflanzen	4,529 „	0,777	0,953	0,150	1,316	0,880	0,156	0,397
	Diff.	—4,107	—5,609	+0,953	—0,313	+0,800	0,000	0,000	+0,162
II.	Samen	0,489 „	0,362	—	0,026	0,029	0,050	0,009	0,018
	Pflanze	0,300 „	—	0,129	0,005	0,090	0,050	0,009	0,017
	Diff.	—0,189	—0,362	+0,129	—0,021	+0,061	0,000	0,000	+0,004

Man ersieht aus diesen Zahlen, dafs die während der Keimung entstandene Glucose (sammt den Substanzen von unbestimmter Natur) ihrem Gewicht nach nicht dem verschwundenen Stärkmehl und Oel entsprechen, was sich aus dem während der Keimung eintretenden Verlust an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff erklärt. Von Bedeutung ist die (wahrscheinlich auf Kosten des Stärkmehls vor sich gehende) Zunahme an Cellulose in der im Dunkeln entwickelten Pflanze. Boussingault vergleicht (unter Hervorhebung der Analogieen, welche das Thierei und das Samenkorn sowohl in ihren Bestandtheilen, als bezüglich der Erscheinungen während ihrer Entwickelung bieten) das Wachsthum der Pflanze im Dunkeln mit dem Lebensprocefs der Thiere, insbesondere dem der, kein besonderes Respirationsorgan besitzenden, Zoophyten. So wie beim Respirationsprocefs des Thiers ein Theil der Eiweifskörper in Harnstoff übergehe, so entstehe im

keimenden Samen oder in der im Dunkeln vegetirenden Pflanze Asparagin (oder in den Kartoffelkeimen Solanin). Bei einem Versuch fanden sich in den im Dunkeln aus 246 Bohnen (201 Grm. wiegend) in feuchtem Bimsstein und im Dunkeln entwickelten Pflanzen 5,4 Grm. Asparagin.

Pflanzenentwickelung und -ernährung.

Untersuchungen von W. Knop (1) über die Ernährung der Pflanze können wir nur die allgemeineren Resultate und Schlufsfolgerungen entnehmen. 1) Das ganze Gewebe einer Landpflanze, von der Epidermis der Blätter an bis zur Spongiola der Wurzeln, ist mit kohlensäurehaltiger Luft erfüllt, deren Sauerstoffgehalt in allen Organen über der Wurzel dem der Atmosphäre ziemlich gleich ist und in der Wurzel, unter Vermehrung der Kohlensäure, abnimmt. Bei Wasserpflanzen ohne Spaltöffnungen (Myriophyllum z. B.), welche in kohlensäurehaltigem Wasser dem Sonnenlicht ausgesetzt sind, läfst sich beobachten, dafs jedes Blattfiederchen die vom umgebenden Wasser absorbirte Kohlensäure und Luft aufsaugt, hierauf sauerstoffreiches Gas in die Mittelrippe des Blattes und durch diese in den Stamm mit einer Kraft fortdrängt, welche den Druck einer 1 Meter hohen Wassersäule überwindet. Die Spannung der in den Landpflanzen enthaltenen Luft ist dagegen dieselbe wie die der Atmosphäre. 2) Alle Organe absorbiren Sauerstoff unter Kohlensäurebildung. Diese Kohlensäure geht während der Nacht unverändert nach Aufsen, während des Tags wird davon ein Theil durch die Blätter zersetzt. Vegetirt eine Landpflanze (die Bohne z. B.) in einem beschränkten Luftvolum, so zeigt sich allerdings, entsprechend de Saussure's Beobachtungen, an grünen Pflanzentheilen eine alternirende Ausscheidung von Sauerstoff und Kohlensäure; sehr kräftig vegetirende Pflanzen (Mais z. B.) entwickeln Tag und Nacht Kohlensäure

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 287; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 156, 641.

Pflanzenentwickelung und -ernährung.

an der Wurzel, sobald die Blätter mit der freien kohlensäurehaltigen Luft in Berührung bleiben. 3) Es scheint wahrscheinlich (wie diefs schon von Pollacci (1) angedeutet wurde), dafs die Kohlensäure (und nur in einzelnen Fällen Pflanzensäuren) das hauptsächlichste Lösungsmittel der Mineralbestandtheile aufserhalb der Wurzel ist. Sofern Gräser aufser Kohlensäure und geringen Mengen organischer Materie auch zweifach-kohlens. Kalk und -Magnesia sowie etwas Kali (aber keine Salpeter-, Schwefel- oder Phosphorsäure) durch die Wurzel wieder ausscheiden mufs auch diesen Basen eine chemische Wirkung auf den die Wurzeln berührenden Boden zugeschrieben werden. 4) Bezüglich der Art und Weise, wie die löslich gemachten Mineralstoffe gegen die Wurzelausscheidungen ausgetauscht werden, ist nur als sicher anzunehmen, dafs die rein physikalische Endosmose und durch Concentrationsdifferenzen bedingte Diffusion keineswegs zur Erklärung dieser Vorgänge ausreichen. Das Verhalten des Zellgewebes zu Lösungen von verschiedener Concentration, sowie die Thatsache, dafs die zartesten Wurzeln in aufsen neutralen oder schwach alkalischen Lösungen ihren sauren Saft bewahren, deuten auf eigenthümliche, die Bewegung der löslichen Salze vor- oder rückwärts hindernde Widerstände. — Als Nährstoffe der höher organisirten Pflanzen betrachtet Knop, aufser dem Wasser : Kohlensäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kali, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd. Kali, Kalk und Magnesia sind absolut nothwendig und nicht durch isomorphe Basen ersetzbar; Eisenoxyd erleichtert die Ueberführung der Phosphorsäure in die Wurzel; Eisenoxydulsalze und phosphors. Eisenoxydul wirken schädlich; phosphors. Eisenoxyd läfst sich nicht durch phosphors. Thonerde und Phosphorsäure nicht durch Borsäure ersetzen; Kieselsäure gehört nicht zu den

(1) Jahresber. f. 1858, 500.

Nährstoffen, sofern Mais, Gerste oder Hafer mit nur unbedeutendem Kieselsäuregehalt der Asche zur Entwickelung gebracht werden können. Durch Blätter und Stamm wird kein Mineralsalz ausgestofsen. — F. Stohmann (1) fand dagegen in der Asche von Pflanzen, welche in wässerigen Lösungen verschiedener Salze sich entwickelt hatten, bedeutende Mengen von (wahrscheinlich aus dem Glas der Versuchsgefäfse abstammender) Kieselsäure, gleichgültig ob dieselbe in den angewendeten Lösungen enthalten war oder nicht. Er hält demnach auch die Kieselsäure für einen Nährstoff der Pflanze, ohne indessen aus den angestellten Vegetationsversuchen bezüglich der Bedeutung des Natrons, des Chlors und Ammoniaks bestimmte Schlüsse zu ziehen. Eine weitere Versuchsreihe mit Maispflanzen, welche in Torf sich entwickelten, der absorbirte, durch Wasser nicht auswaschbare Nährstoffe (Mistjauche) in verschiedener Sättigung enthielt, führte zu einem ähnlichen Ergebnifs, wie die Versuche von Nägeli und Zöller (2), dafs nämlich die Pflanzen ihre Nährstoffe, unter normalen Verhältnissen, nicht aus im Boden circulirenden Lösungen, sondern unter Vermittelung des Wassers direct aus der Ackerkrume aufnehmen, und dafs die Ackerkrume die ihr in Lösung zugeführten Nährstoffe der Pflanzen in unlösliche, durch Wasser nicht auswaschbare Verbindungen verwandelt.

Pflanzenentwickelung und -ernährung.

Liebig (3) theilt, durch Nägeli und Zöller ausgeführte Vegetationsversuche an Kartoffeln mit, welche zu dem (mit der Theorie in Einklang stehenden) Ergebnifs führten, dafs das Ammoniak als Bestandtheil eines Düngers für Kartoffeln in Ackererde von gewöhnlichem Stickstoffgehalt, ohne die Ernte zu beeinträchtigen, ausgeschlossen werden kann; dafs in einem kalireichen Boden die Zufuhr

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 303. — (2) Jahresber. f. 1862, 671. — (3) Aus der „8. Aufl. der Chemie in Anwendung auf Landwirthschaft" in Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 287.

Pflanzenentwickelung und -ernährung.

von Phosphaten und in einem kaliarmen (aber eine hinlängliche Menge von Phosphorsäure enthaltenden) die Zufuhr von Holzasche unbedingt nothwendig ist, um eine Steigerung des Knollenertrags zu erzielen. Es zeigte sich ferner bei diesen Versuchen, dafs (unter sonst gleichen Verhältnissen) die in rohem oder mit Phosphorsäure und Ammoniak gedüngtem Torf gewachsenen Kartoffeln zu $^2/_3$ faul wurden, während die in mit phosphors. Alkalien, kohlens. Kali und Gyps gemischtem Torf sich entwickelnden keine Spur von Krankheit zeigten.

Salm-Horstmar (1) glaubt im weiteren Verfolg seiner Versuche (2) über die zur Fruchtbildung des Waizens specifisch nothwendigen unorganischen Stoffe, in dem Lepidolith von Rozena das Material gefunden zu haben, welches wenigstens für den Sommerwaizen diese Stoffe enthalte. In einem Boden, welcher auf 65 Grm. gepulverten Bergkrystall 0,07 Grm. Lepidolith und aufserdem kleine Mengen verschiedener Salze der Alkalien, alkalischen Erden u. s. w. enthielt, entwickelten sich Waizenpflanzen normal und unter Fruchtbildung, während in derselben Bodenmischung, jedoch ohne Lepidolith, die Pflanze nicht zur Fruchtbildung gelangte. Eine Beimischung von salpeters. Lithion, Chlorrubidium, Fluorkalium, Fluorcalcium oder Kupfervitriol ($^1/_{100}$ bis $^2/_{100}$ Milligrm.) statt des Lepidoliths zeigte sich (ebenso wie kleine Mengen von schwefels. Baryt und Strontian) für die Entwickelung der Waizenpflanze nachtheilig, so dafs sie nicht zur Fruchtbildung gelangte.

Veränderung der Runkelrübe bei der Vegetation.

Rob. Hoffmann (3) hat sich in ähnlicher Weise, wie Eylerts (4), damit beschäftigt, die Veränderungen zu ermitteln, welche die Runkelrübe im Verlauf ihrer Vege-

(1) Pogg. Ann. CXXIII, 377; J. pr. Chem. XCI, 75; Dingl. pol. J. CLXXIII, 482; Chem. Centr. 1864, 492. — (2) Jahresber. f. 1860, 527; f. 1861, 737. — (3) J. pr. Chem XCI, 462; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] II, 393. — (4) Jahresber. f. 1862, 512.

Veränderung der Runkelrübe bei der Vegetation.

tation erleidet. Er bestimmte für 3 Vegetationsperioden (30. Juni, 31. August und 30. October) bei Blättern und Wurzeln der auf einem Thonboden in Libesnitz bei Prag cultivirten Pflanze den Gehalt an Wasser, Trockensubstanz, Asche, stickstoffhaltigen Körpern, Zellstoff und Zucker. Der Boden selbst gab bei der Analyse in 100 Th. (wovon 0,147 pC. in Wasser löslich, 10,28 pC. in Säuren löslich und 83,04 pC. in Säuren unlöslich) :

SiO_3	KO	NaO	MgO	CaO	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CO_2	PO_5	SO_3	Cl	X*)
57,75	1,84	1,40	1,54	1,64	28,41	0,88	0,80	0,17	0,008	6,52

*) Wasser und organische Stoffe.

Gewicht von einer Rübe im Durchschnitt, in Grm. :

	30. Juni	31. Aug.	30. Oct.
Blätter . .	99,8	248	750
Rübenkörper .	50,8	504	802
Zusammen	150,6	752	1552.

100 Th. frischer Blätter enthielten :

	30. Juni	31. Aug.	30. Oct.
Wasser	88,50	87,91	87,00
Asche	4,10	3,60	3,80
Stickstoffh. Materien . .	2,12	2,33	2,33
Zellstoff	1,20	2,20	1,60
Andere stickstofffreie org. Subst.	4,08	3,96	4,77.

100 Th. frischer Rüben enthielten :

	30. Juni	31. Aug.	30. Oct.
Wasser	89,20	83,20	75,20
Asche	0,66	0,90	1,30
Stickstoffh. Materien . .	1,00	1,64	2,20
Zellstoff	1,01	1,50	2,07
Zucker	4,00	9,42	15,00
Fett, Farbstoff, Pectin . .	4,13	3,34	4,23

Die Asche der am 31. October gesammelten Rüben und Blätter bestand, nach Abzug von Kohle und Sand, in 100 Th. aus :

	KO	NaO	MgO	CaO	Fe_2O_3*)	SiO_3	PO_5	Cl	SO_3
Rüben	50,895	5,765	6,742	9,838	1,127	3,422	16,265	1,929	4,017
Blätter	24,134	13,011	18,316	17,796	2,331	5,110	6,932	5,009	7,361

*) Mit Manganoxyd.

Veränderung der Runkelrübe bei der Vegetation.

Man ersieht aus diesen Zahlen, dafs das relative Verhältnifs der einzelnen Bestandtheile der Rüben und Rübenblätter sich im Verlauf der Vegetation ändert. Der Zuckergehalt nimmt constant mit der Entwickelung zu und da gleichzeitig eine Abnahme der übrigen stickstofffreien, wesentlich aus Pectinstoffen bestehenden Substanzen bemerkbar ist, so scheint die Zuckerbildung auf Kosten dieser Stoffe stattzufinden. — Eine Untersuchung der Rüben im zweiten Vegetationsjahr ergab das mit anderen Beobachtungen übereinstimmende Resultat, dafs die Rübe mit zunehmender Blatt- und Blüthen-Entwickelung mehr und mehr Zucker verliert und bei der Samenreife nur noch Spuren davon enthält. Weitere Versuche über die Veränderungen, welche der Rübensaft im Verlauf der Vegetation erleidet, führten zu dem Ergebnifs, dafs zwar im Allgemeinen mit der fortschreitenden Reife der Rübe eine Zunahme an Zucker eintritt, jedoch mit sehr bedeutenden, in einzelnen Perioden selbst eine Abnahme anzeigenden Schwankungen. Aether entzieht den Rüben 0,13 pC. Fett. Die Rübensamen enthalten lufttrocken 5,39 pC. Wasser; sie nehmen in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre nur noch 7 pC. Wasser auf, welches nicht ausreicht die Keimung zu bewirken; ehe der Samen im Boden zum Keimen gelangt nimmt er 186 pC. Wasser im flüssigen Zustande auf.

Aschenbestandtheile der Pflanzen.

E. Gueymard (1) hat verschiedene in der Umgegend von Grenoble gewachsene Pflanzen auf den Gehalt an unorganischen Bestandtheilen untersucht, um deren Verwendbarkeit als Düngemittel beurtheilen zu können. 100 Th. der nachstehenden Pflanzentheile enthalten darnach :

(1) Compt. rend. LIX, 989.

Aschenbestandtheile der Pflanzen.

	Asche	Lösliche Salze	Kieselerde	Kohlens. Kalk	Kohlens. Magnesia	Phosphors. Kalk u. Eisenoxyd
Hagebuche, abgef. Blätter .	12,47	0,65	5,28	5,46	—	1,08
Nufsbaum, „ „ .	12,17	1,51	0,53	9,69	Spur	0,48
Maulbeerbaum, abgef. Blätter	15,45	0,90	4,48	8,83	Spur	1,23
„ Blätter v. 14. Aug.	11,56	2,21	2,35	4,35	0,68	1,94
„ 1jährige Zweige	3,96	1,46	0,32	1,26	0,32	0,60
Buche, abgef. Blätter . .	5,60	0,47	1,02	3,76	—	0,88
Platane, abgef. Blätter . .	5,54	1,00	0,68	3,68	—	0,17
Linde, abgef. Blätter . . .	8,85	0,40	1,97	5,66	—	0,81
Trauerweide, abgef. Blätter	10,26	1,52	1,13	6,99	—	0,61
„ Blätter v. 12. Aug.	8,71	3,64	0,83	2,47	0,68	1,57
„ 1jährige Zweige	6,74	2,44	0,20	2,55	0,40	1,13
Acacie, abgef. Blätter . .	8,40	2,02	0,31	5,66	—	0,40
Ital. Pappel, abgef. Blätter .	9,74	0,40	2,23	6,15	0,30	0,65
Weinrebe, Blätter	7,50	1,17	0,75	4,88	—	0,74
„ Holz	1,80	1,03	0,04	0,30	0,06	0,36
Dahlie, Stengel u. Blätter .	14,97	5,02	0,27	6,14	0,78	1,74
Colza, Stengel u. Blätter .	4,89	2,10	0,18	2,21	0,16	0,27
Eiche, abgef. Blätter . . .	6,14	0,09	1,51	3,61	0,27	0,65
Ulme, Zweige u. Blätter .	9,89	0,75	2,96	5,08	0,14	0,98
Buchsbaum, Zweige u. Blätter	9,36	1,35	3,37	4,24	—	0,38
Kastanie, Blätter	5,38	0,15	0,98	2,95	0,56	0,67
„ Fruchtschale . .	5,17	0,73	0,85	1,82	0,18	0,62
Hanf, ganze Pflanze . . .	4,51	1,32	0,21	1,97	0,46	0,54
Nufsschalen	0,73	0,29	0,13	0,28	—	0,02
Waizen, Spreu	14,03	0,96	11,39	0,68	—	1,00
Kohl, Stengel u. Wurzeln .	8,40	4,70	1,88	1,12	0,06	0,63
Wilder Pastinak	10,63	1,86	1,06	5,85	0,78	1,06
Kartoffel, Kraut	16,78	7,24	2,83	4,77	0,11	1,19

Fagus sylvatica.

M. Brandl und V. v. Rakowiecki (1) fanden in den narcotisch wirkenden Samen von *Fagus sylvatica* (Bucheln) etwa 45 pC. fettes Oel, eine caseïnartige Proteïnsubstanz, Harz, Stärkmehl (3 pC.), Gummi, Zucker, Citronensäure, eisengrünende Gerbsäure, Oxalsäure und eine flüchtige Base, welche Sie für Trimethylamin halten, sofern das Platindoppelsalz 38,2 pC. Platin enthielt. Schon Herberger (2) deutete das Vorhandensein einer flüchtigen narcotischen Base, des *Fagins*, in den Bucheln an. Das fette Oel der Kerne liefert bei der Verseifung haupt-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 338; Chem. Centr. 1865, 143; Bull. soc. chim. [2] III, 471. — (2) Berzelius' Jahresber. XII, 278.

sächlich Oelsäure, neben Stearin- und Palmitinsäure. — Die bei 110° getrockneten Schalen der Bucheln gaben 2,2 pC. Asche von der Zusammensetzung A; die bei derselben Temperatur getrockneten Kerne 3,75 pC. von der Zusammensetzung B, in 100 Th. :

	KO	NaO	NaCl	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn *)	SO_3	PO_5	SiO_2	CO_2
A.	0,85	14,37	2,63	31,97	2,26	0,51	0,63	6,11	1,17	1,40	1,90	35,50
B.	16,70	4,60	0,90	17,90	13,78	—	0,95	7,35	2,39	29,72	2,63	2,42

*) In der Asche der Schalen als Mn_3O_4, in der der Kerne als MnO (an PO_5 gebunden) enthalten.

Eichenrinde. C. Eckert (1) bestätigt in einer Untersuchung über die Bestandtheile der Eichenrinde die Angabe von Stenhouse (2), daſs die darin enthaltene (14 pC. der Rinde betragende) Gerbsäure von der in den Galläpfeln vorkommenden verschieden sei. Ein Versuch, die Zusammensetzung dieser Gerbsäure mittelst eines durch fractionirte Fällung mit Bleizucker erhaltenen lehmfarbigen Bleisalzes zu bestimmen, führte zu der nicht weiter controlirten Formel $C_{28}H_{20}O_{20}$, 3PbO. Auſser dieser Gerbsäure wurde in der Eichenrinde gefunden : in Aether lösliche harzartige Materien, in Alkohol lösliche, dem Phlobaphen verwandte Substanz, Citronensäure, Oxalsäure und Pectin. Die 4,6 pC. der trockenen Rinde betragende Asche bestand in 100 Th. aus :

NaCl	KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2
0,58	5,30	1,10	48,08	4,38	0,09	0,28	1,74	0,41	3,11	0,30	34,48

Daphne Mezereum. C. Hoyer (3) fand in der bei 110° getrockneten Rinde des Seidelbasts 4,02 pC. Asche und diese bestand in 100 Th. aus :

NaCl	KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2
0,38	14,23	5,88	29,05	8,82	0,15	0,21	Spur	4,65	5,80	1,88	28,82

Feigenblätter. Fr. Schaper (4) fand in der (10,74 pC. betragenden) Asche der Feigenblätter für 100 Th. :

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 494. — (2) Jahresber. f. 1861, 383. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 547. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 364; Chem. Centr. 1865, 111; Bull. soc. chim. [2] II, 467.

NaCl	KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2
2,15	11,45	3,11	29,22	10,17	0,03	0,19	1,95	4,31	13,97	23,06

Tabaksblätter und Samen.

Fr. M. Brandl (1) fand in lufttrockenen „Pfälzer" Tabaksblättern 2,14 pC. Nicotin und 3,6 pC. Ammoniumoxyd. Von organischen Säuren wurde nur Aepfelsäure, neben wenig Oxalsäure und eisengrünendem Gerbstoff aufgefunden. Die 23,8 pC. der Blätter betragende Asche enthielt in 100 Th. :

KO	NaO	NaCl	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2
4,75	5,69	14,31	32,22	7,22	0,21	0,44	4,18	2,36	5,70	22,80

Die Samen des in einem Garten gezogenen rothblühenden Tabaks (*Nicotiana Tabacum*) enthielten, nach einer Untersuchung von Demselben (2), fettes trocknendes Oel, Proteïnsubstanz, Harz, Zucker, Gummi, eisengrünende Gerbsäure und Oxalsäure. Nicotin fand sich nicht darin.

Hopfen.

Der Hopfen (die weiblichen Blüthenstände) enthält nach J. C. Lermer (3) bei 100^0 getrocknet 8,5 pC. Aschenbestandtheile von folgender Zusammensetzung :

KO	NaO	NaCl	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2
17,07	3,97	3,85	12,04	5,61	0,76	2,07	4,60	15,10	23,13	11,23

Baumwollesamen.

Nach Versuchen von Fr. Ilisch (4) haften an den rohen bucharischen Baumwollesamen noch 14,5 bis 15 pC. durch das Egreniren nicht entfernte Baumwollefasern, welche der Gewinnung des fetten Oels durch Auspressen hinderlich sind. Diese Fasern sind von den Samen auf mechanische Weise am besten zu trennen, nachdem die letzteren eine Zeitlang den Dämpfen von siedendem Wasser ausgesetzt waren. Die Samen selbst bestehen aus 55 pC. Körnern und 45 pC. Schalen und aus ersteren läfst sich durch Auspressen 25 pC. und mittelst Schwefelkohlenstoff

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 322; Chem. Centr. 1865, 126. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 161; Chem. Centr. 1864, 1103. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 132; Chem. Centr. 1865, 32. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. III, 60, 84.

oder Benzol über 30 pC. fettes Oel gewinnen. Der Aschengehalt der Körner beträgt 4,33 pC., der der Schalen 2,33 pC. — Adriani (1) fand in ägyptischem Baumwollesamen in 100 Th. :

Wasser *)	Oel **)	Gummi, Schleim	Eiweifsartige Substanz	Holzfaser	Asche
9,520	20,880	14,000	26,640	25,185	3,775.

*) Bei 100° entweichend. — **) Dunkelrothbraun, leicht in Aether löslich.

Nymphaea alba und Elodea canadens.

H. Zschiesche (2) untersuchte die Asche des Rhizoms von *Nymphaea alba* L. var. *sphaerocarpa Casp.* aus dem Oberteich in Königsberg (A), und die von *Elodea canadensis* Mich. (B), einer sich sehr rasch vermehrenden, in einem cämentirten Bassin des botanischen Gartens von Königsberg cultivirten Hydrocharidee. Letztere war mit nicht zu entfernenden Bacillarien bedeckt und lieferte in diesem Zustande 25 pC. Asche.

	NaO	KO	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	Cl	CO_2	SiO_3	X[1])
A.	38,90	7,91	6,59	0,28	3,02	2,19	11,58	12,52	17,99[2])	1,26[3])	—
B.	15,97	7,10	20,84	4,83	4,63	9,66	18,45	1,10	3,36	4,31	9,72

[1]) Feuchtigkeit und Sand. — [2]) Aus den nicht an andere Säuren gebundenen Alkalien berechnet. — [3]) Nebst Kohle und Sand.

Taraxacum offic.

A. Vogl (3) findet durch mikroscopische Beobachtung, dafs die in der Wurzel des gemeinen Löwenzahns (*Taraxacum offic.* W.) vorkommende Intercellularsubstanz gröfstentheils aus — durch Umwandlung der Cellulose der Zellmembran von Aufsen nach Innen gebildeter — Pectose bestehe und dafs mit dieser Pectosebildung auch die Entstehung der sehr verzweigten Milchsaftgefäfse der Wurzel zusammenhänge.

Stigmaphyllon jatrophaefol.

S. de Luca und J. Ubaldini (4) fanden in dem ausgeprefsten Saft der Wurzelknollen von *Stigmaphyllon jatrophaefolium* (einer in Brasilien einheimischen Malpighiacee) einen beträchtlichen Gehalt an Asparagin.

(1) Chem. News X, 263. — (2) J. pr. Chem. XCI, 332. — (3) J. pr. Chem. XCI, 46; J. pharm. [3] XLV, 362. — (4) Compt. rend. LIX, 527; Instit. 1864, 307; Bull. soc. chim. [2] III, 208; J. pharm. [4] I, 53.

Cotyledon Umbilicus.

Hétet (1) fand in der im feuchten Zustande fischartig riechenden, als Mittel gegen Epilepsie empfohlenen *Cotyledon Umbilicus* neben gewöhnlichem Ammoniak auch Trimethylamin, welches letztere durch die Analyse des Platinsalzes identificirt wurde. In der ganzen Pflanze wurde gefunden : Wasser 95,0 pC.; Cellulose, Stärkmehl, Zucker, Schleim, Chlorophyll, gelber Farbstoff, flüchtiges, nach Sandarach riechendes Oel, Gerbstoff, Wachs 2,035 pC.; Chlormetalle, schwefels. und phosphors. Salze, Kieselsäure, Eisenoxyd 2,063 pC.; Salpeter 0,9 pC.; Ammoniaksalz 0,001 pC.; Trimethylaminsalz 0,001 pC.

Lolium temulentum.

In den reifen Samen des Taumellolchs (*Lolium temulentum*) fanden H. Ludwig und L. Stahl (2) aufser den gewöhnlichen Bestandtheilen der Cerealien (Cellulose, Stärkmehl, Eiweifskörper) : ein geschmackloses, neutrales, gelblichweifses Fett; eine ölige Säure, durch Bleiessig aus weingeistiger Lösung fällbar; ein braunes, öliges, kratzend schmeckendes Fett; eine gelbe, kratzend und bitter schmeckende, ölige Masse, welche durch Verseifung einen eigenthümlich rancid riechenden, weifsen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper lieferte; einen in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist löslichen gelben, amorphen Bitterstoff, durch verdünnte Säuren in der Siedehitze in Zucker und flüchtige Säuren zerfallend; syrupartigen Zucker; eine eisengrünende Gerbsäure, durch Leim fällbar, Silberlösung und nach dem Kochen mit Säuren auch alkalische Kupferlösung reducirend; eine rein sauer schmeckende, durch Bleiessig fällbare, der Metapectinsäure ähnliche und wie diese alkalische Kupferlösung reducirende Säure und (im wässerigen Auszug) schwefels. Kali. Als die wirksamen Bestandtheile des Taumellolchs betrachten

(1) Compt. rend. LIX, 29; J. pharm. [3] XLVI, 117. — (2) Arch. Pharm. [2] CXIX, 55; Chem. Centr. 1865, 64; Bull. soc. chim. [2] III, 470.

Ludwig und Stahl die kratzend schmeckenden Oele und den als Glucosid sich verhaltenden Bitterstoff.

Lecythis urnigera.

Th. Peckolt (1) hat über einige Bestandtheile der *Lecythis urnigera* M., eines in Brasilien *Sapucaia* genannten, der Familie der Myrtaceen angehörenden Topffruchtbaums, Mittheilung gemacht. Der aus angebohrten älteren Bäumen ausfließende Saft (Sapucaiawein) enthält in 10000 Th.: freie Essigsäure 91,2; unkrystallisirbaren Zucker 27,4; eisenbläuenden Gerbstoff 3,9; Gummi, Extractivstoff und Spuren von Gallussäure 40,0; essigs. Kali und -Kalk 9,9 Th. Die Fruchtbüchsen enthalten einen, den Reactionen nach der Eisengerbsäure verwandten Gerbstoff (*Lecythisgerbsäure*), welcher in der älteren Frucht zum Theil in einen, in heißem Wasser und in Alkohol löslichen braunen Körper (*Sapucaiabraun*) umgewandelt ist. Das etwa 39 pC. betragende fette Oel der Sapucaia-Nüsse ist nicht trocknend und in seinen Eigenschaften dem Mandelöl ähnlich.

Vanille.

A. W. Stokkebye (2) fand in der Vanille, außer dem schon von Gobley (3) beschriebenen krystallinischen aromatischen Körper, eisengrünende Gerbsäure, fettes nicht trocknendes Oel, Wachs, Harz, Zucker, Gummi, Humussäure und Oxalsäure. Die krystallinische, die Vanille theils reifartig bedeckende, theils aus dem alkoholischen Auszug zu gewinnende Substanz (Gobley's Vanillin) bezeichnet Stokkebye als *Vanillasäure*. Dieselbe schmilzt bei 82° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung erst oberhalb 240°. 1 Th. löst sich bei 15° in 6,3 Th. Aether, in 5,6 Th. Alkohol von 0,823 spec. Gew. und in 198 Th. Wasser. In der Siedehitze ist die Löslichkeit in Aether und Alkohol beträchtlicher und auch von Wasser werden bei 100° nur 11 Th. erfordert. Eisenchlorid bewirkt in der schwach sauer reagirenden Lösung eine dunkel-

(1) Arch. Pharm. [2] CXIX, 82; CXX, 42; J. pharm. [4] I, 319. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 481. — (3) Jahresber. f. 1858, 534.

violette Färbung, Bleiessig einen gelblichweifsen Niederschlag. Mit concentrirter Salpetersäure erzeugt sich Oxalsäure. Die Analyse ergab Zahlen, welche von den von Gobley erhaltenen beträchtlich abweichen und welche Stokkebye, ohne einen Versuch zur Bestimmung des Moleculargewichts, auf die Formel $C_{34}H_{22}O_{20}$ berechnet.

Rhabarber.

H. Ludwig (1) giebt eine ausführliche Zusammenstellung der bis jetzt über die Rhabarberwurzel ausgeführten chemischen Untersuchungen, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Ratanhia.

G. C. Wittstein (2) beharrt bei der von Ihm früher ausgesprochenen Ansicht, dafs der im amerikanischen Ratanhiaextract vorhandene, von Ruge (3) näher untersuchte und als Ratanhin bezeichnete Körper nur Tyrosin sei.

Kaffeepflanze.

Th. Peckolt (4) fand in dem Fruchtfleisch und der Samendecke der Kaffeebeeren, neben zahlreichen anderen, ebenfalls ihrer Menge nach bestimmten Pflanzenbestandtheilen, 0,027 pC. Caffeïn.

Sennesblätter.

Batka (5) giebt an, dafs nach Seiner Analyse die Sennesblätter, aufser der S. 555 erwähnten Chrysophansäure, an organischen Bestandtheilen noch Legumin, Gummi, Zucker, nicht bitteres Sennacrin, Sennaretin, Sennatannsäure und Oxalsäure enthielten.

Agaricus albus.

Nach einer Angabe von L. Schoonbroodt (6) enthält der Fliegenschwamm (*Agaricus albus*) 40 pC. Harz, 5 pC. extractive Materie, 35 pC. Faser und 20 pC. (?) einer *Agaricin* genannten Substanz, welche den Geschmack des Fliegenschwamms in hohem Grade besitze. Dasselbe wurde durch Behandeln des alkoholischen Extracts mit

(1) Arch. Pharm. [2] CXVII, 193; CXVIII, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 1023. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 265; Chem. Centr. 1864, 1054; Bull. soc. chim. [2] III, 444. — (3) Jahresber. f. 1862, 493. — (4) Arch. Pharm. [2] CXX, 85. — (5) Compt. rend. LIX, 1052; J. pharm. [4] I, 186. — (6) Aus dem Journ. de médec. de Bruxelles, 1863 (Juin), 597 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 227.

50 procentigem Weingeist und Verdunsten der Lösung als weifses krystallinisches Pulver erhalten. Es schmeckt anfangs fade, dann süfs, bitter und scharf, löst sich in Alkohol, nicht in Aether, nur wenig in Wasser, enthält keinen Stickstoff und zerfällt mit verdünnten Säuren gekocht oder in Berührung mit Speichel unter Bildung eines, alkalische Kupferlösung nur schwach reducirenden, aber nicht näher untersuchten Körpers.

Birkenpilz.

Dragendorf (1) fand bei der chemischen Untersuchung eines in Rufsland auf verschiedenen Birkenarten sich findenden pilzartigen Auswuchses (einer Polyporusart) neben in Alkohol und Aether löslichem Harz, fumar- und äpfels. Kali, eine der Cellulose ähnliche Substanz (Fungin) und ein humusartiges Kohlehydrat. Die Asche des Pilzes enthielt, neben anderen Salzen, 84,8 pC. kohlens. Kali.

Proteïnkörper und ihre Umsetzungsproducte. Angebliche Bildung von Fibrin.

A. H. Smee (2) hat Seine, im Jahresbericht für 1863, 617 erwähnten Versuche über die Bildung des Fibrins aus Albumin fortgesetzt. Er giebt an, dafs sich Fibrin durch Einwirkung von Wärme und Sauerstoff aus der, der *Spina bifida* entnommenen Flüssigkeit (aber nicht aus eiweifshaltigem Harn) erzeugen lasse und dafs sich unter günstigen Umständen fibrinartige Massen an, in eiweifshaltige Flüssigkeiten getauchte, seröse Membranen absetzten. Durch Einleiten von Wasserstoff in eine schwach alkalische Lösung von Eiweifs soll sich eine hornartige, in ihrem Verhalten dem Chondrin oder Mucin ähnliche Substanz erzeugen.

Chemisches und optisches Verhalten der Eiweifskörper.

F. Hoppe-Seyler (3) hat das von Ihm näher ermittelte Verhalten der Eiweifskörper gegen Reagentien

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. III, 201, 229, 249, 273. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 350. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 737; Zeitschr. anal. Chem. III, 424.

Chemisches und optisches Verhalten der Eiweifskörper.

und hinsichtlich des optischen Drehungsvermögens näher beschrieben. 1) *Serumalbumin* (Serin von Denis) findet sich (neben anderen Eiweifskörpern) im Blutserum der Wirbelthiere, in der Lymphe, im Chylus, in Transsudaten und pathologischen Cystenflüssigkeiten, im Harn bei Nieren-Krankheiten, reichlich im Colostrum und in geringer Menge in der Milch. Man erhält es am zweckmäfsigsten aus Blutserum oder aus Hydroceleflüssigkeit durch Verdünnen mit 20 Vol. Wasser und Ausfällen der das Serumalbumin begleitenden Albuminstoffe durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure oder anhaltendes Einleiten von Kohlensäure. Die nach 24 Stunden abfiltrirte Flüssigkeit wird bei 40° eingeengt und durch Dialyse von den Salzen getrennt, oder mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit Kohlensäure zersetzt. Das reine Serumalbumin bildet mit Wasser eine klare, nicht fadenziehende Lösung, deren spec. Drehung für die Fraunhofer'sche Linie D — 56° beträgt. Unmittelbar nach der Fällung mit Alkohol ist es wieder in Wasser löslich, aber schon nach wenigen Minuten ist es in Albuminat und coagulirtes Albumin umgewandelt. Durch Kohlensäure, Phosphorsäure, Weinsäure, wie auch durch verdünnte Mineralsäuren wird es nicht gefällt, aber allmälig verändert, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur und je stärker die Säure. Mit Essigsäure erhöht sich dabei die spec. Drehung auf — 71° und Ammoniak fällt dann das veränderte Albumin. Concentrirte Salzsäure giebt mit Serumalbumin eine im Ueberschufs lösliche Fällung, mit einer Steigerung der Drehung auf — 78°,7; Zusatz von Wasser erzeugt dann einen Niederschlag, der alle Eigenschaften des salz. Syntonins zeigt. Ammoniak bewirkt eine allmälige Abnahme des Drehungsvermögens; ätzende Alkalien erzeugen (beim Neutralisiren fällbare) Alkalialbuminate. Sehr concentrirte Lösungen von Serumalbumin erstarren (jedoch nie so hart wie Eieralbumin) bei tropfenweisem Zusatz von starker Kalilauge zu einer durchsichtigen Gallerte. Ganz neutrale Lösungen coaguliren

Chemisches und optisches Verhalten der Eiweißkörper.

bei 72 bis 73°; Säuren oder Salze (am meisten beide zugleich) erniedrigen, Alkalien erhöhen die Coagulationstemperatur. Durch Schütteln mit Aether wird Serumalbumin nicht gefällt. 2) *Eieralbumin.* Nur im Eiweiß des Vogeleis gefunden. Zu seiner Darstellung wird das durch Leinwand gepreßte und in einer Kohlensäure- oder Leuchtgasatmosphäre filtrirte Eiweiß wie Serumalbumin behandelt. Die spec. Drehung der wässerigen Lösung ist (unabhängig von der Concentration) — 35°,5 für D. Alkohol verwandelt es sogleich in coagulirtes Albumin. Beim Vermischen mit Salzsäure steigt die spec. Drehung auf — 37°,7, und bei weiterem Zusatz entsteht zuerst Trübung, dann Fällung einer in Wasser wie in rauchender Salzsäure schwer löslichen Verbindung. Concentrirte Kalilauge verwandelt eine gleichfalls concentrirte Lösung von Eieralbumin in eine durchsichtige feste Gallerte, unter bedeutender Steigerung des (später wieder abnehmenden) Drehungsvermögens. Die Coagulation erfolgt, wie die des Serumalbumins, bei 43°; Aether bewirkt beim Schütteln mit der wässerigen Lösung allmälig völlige Gerinnung. 3) *Caseïn* und *Albuminate.* Durch Behandlung mit starker Kalilauge erfahren alle Albuminstoffe eine tiefgreifende Veränderung, unter Bildung von Albuminaten, die sich unter einander durch Verschiedenheit in der spec. Drehung und vom Caseïn darin unterscheiden, daß dieses mit Kalilauge Schwefelkalium erzeugt. Die nach Broch's Methode für die Linie D im Sonnenspectrum bestimmte Drehung für Caseïn (1) und die Albuminate ist:

	in verd. Lösung von schwefels. Magnesia	in wenig Natronlauge	in sehr verd. Salzsäure	in starker Kalilauge
Caseïn	— 80°	— 76°	— 87°	— 91°

(1) Das Verfahren von Denis, das Caseïn aus der Milch durch Eintragen von krystallisirter schwefels. Magnesia zu fällen, mit concentrirter Lösung dieses Salzes auszuwaschen, dann in Wasser zu lösen und die Butter abzufiltriren, ist nach Hoppe-Seyler's Erfahrung ganz vortrefflich.

Chemisches und optisches Verhalten der Eiweifskörper.

	in Kalilauge	
	ungeronnen	coagulirt
Eieralbumin	— 47°	— 58°
Serumalbumin		— 86°.

In nachstehenden Reactionen zeigen Albuminate und Caseïn Uebereinstimmung. Sie sind unlöslich in Wasser und Kochsalzlösung, aber leicht löslich in Wasser, das sehr verdünnte Salzsäure oder etwas Alkali enthält; sie werden bei Abwesenheit phosphors. Salze durch Neutralisiren ihrer Lösung ausgefällt; ist jedoch ein phosphors. Alkali zugegen, so entsteht erst beim stärkeren Ansäuern eine Fällung; bei Gegenwart von etwas Alkali sind sie in heifsem Alkohol ziemlich löslich; der beim Neutralisiren der schwach sauren oder schwach alkalischen Lösung entstehende Niederschlag ist flockig, faserig, nicht gallertartig. 4) *Paralbumin*; bis jetzt nur in Ovarialcysten gefunden. Es unterscheidet sich vom Caseïn und den Albuminaten durch seine zähe, fadenziehende Beschaffenheit und die Nichtfällbarkeit durch schwefels. Magnesia; von den Albuminen durch die Löslichkeit in Wasser nach der Fällung mit Alkohol, und die Fällbarkeit durch Essigsäure oder Kohlensäure in sehr verdünnter wässeriger Lösung. Der bei dieser letzteren Fällung erhaltene Niederschlag ist in Chlornatriumlösung unlöslich, wird aber durch überschüssige Essigsäure und sehr verdünnte Salzsäure oder Kalilauge leicht aufgenommen. Die spec. Drehung für die Linie D in schwach alkalischer Lösung schwankt zwischen — 59 und — 64°. 5) *Syntonin* (Parapepton); bildet sich aus Myosin bei der Auflösung in sehr verdünnter Salzsäure, oder aus allen Albuminstoffen (in geringerer Menge aus nicht coagulirtem Eieralbumin) bei der Lösung in concentrirter Salzsäure; Wasser fällt aus dieser Lösung salzs. Syntonin. Es findet sich ferner als wahrscheinlich erstes Umwandlungsproduct der Albuminstoffe in der Magenflüssigkeit. Man erhält es entweder nach Liebig's Verfahren, oder durch Auflösen von coagulirtem Eieralbumin oder reinem Fibrin in rauchen-

Chemisches und optisches Verhalten der Eiweißkörper.

der Salzsäure, Fällen mit Wasser und nochmaliges Abscheiden des ausgepreſsten und in Wasser gelösten Niederschlags durch vorsichtigen Zusatz von kohlens. Natron. Das frisch gefällte Syntonin ist gallertartig, flockig, unlöslich in Wasser wie in wässerigem Chlornatrium, leicht löslich in sehr verdünnter Salzsäure und in kohlens. Alkalien. Die Lösungen in verdünnten Alkalien werden auch bei Gegenwart phosphors. Alkalien durch Kohlensäure gefällt. In salzs. (sehr nahe auch in alkalischer) Lösung zeigt es für gelbes Licht, unabhängig von der Concentration, die spec. Drehung — 72°; beim Erhitzen der salzs. Lösung bis gegen 100° in einem verschlossenen Gefäſs steigt die Drehung auf — 84°,8. Mit starker Essigsäure giebt das Syntonin eine in Wasser nicht völlig lösliche Gallerte. 6) *Myosin.* Dieser von Kühne (1) vom Syntonin unterschiedene Albuminstoff bildet einen Hauptbestandtheil des durch Todtenstarre geronnenen Muskelbündelinhalts; er ist unlöslich in Wasser und in gesättigter Kochsalzlösung, aber löslicher in letzterer bei einem Gehalt von nicht über 10 pC. Kochsalz. In sehr verdünnter Salzsäure (4 CC. rauchende Säure auf 1 Liter Wasser) löst es sich leicht und kann unmittelbar darauf durch kohlens. Natron wieder abgeschieden werden; allmälig geht es jedoch in dieser Lösung in Syntonin über. Man erhält es am einfachsten durch gutes Auswaschen zerkleinerter Muskeln mit Wasser, Behandeln des ausgepreſsten Rückstandes mit einer Mischung von 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 2 Vol. Wasser und Ausfällen der gebildeten schleimigen Flüssigkeit durch Wasser oder durch Eintragen von Kochsalz. Es löst sich in verdünnten Alkalien unter Bildung eines Albuminats; beim Erhitzen gerinnt es bei um so niederer Temperatur, je saurer (innerhalb gewisser Grenzen) die Lösung ist. Im Eidotter, der Krystalllinse und einigen

(1) Untersuchungen über das Protoplasma u. s. w., Leipzig 1864.

Chemisches und optisches Verhalten der Eiweifskörper.

Cystenflüssigkeiten finden sich dem Myosin ähnliche Albuminstoffe. 7) und 8) *Fibrinogene* und *fibrinoplastische Substanz.* Beide unterscheiden sich vom Myosin nur darin, dafs sie Fibrin bilden, wenn sie in möglichst neutraler Lösung zusammentreten. Sie finden sich im Blutplasma, in Transsudaten, so wie im circulirenden Blut und vereinigen sich zu Fibrin, sowie das Blut den Organismus verläfst. Die Bildung des Fibrins läfst sich in folgender Weise zeigen : Man fällt aus mit 20 Vol. Wasser verdünntem Blutserum durch Essigsäure oder Kohlensäure die fibrinoplastische Substanz und ebenso aus dem Herzbeutelwasser des Rindes oder aus Hydroceleflüssigkeit die fibrogene Substanz, löst die eine in wenig verdünnter Kochsalzlösung und bringt die andere in gleicher Menge noch feucht mit dieser Lösung in Berührung. In gelinder Wärme entsteht alsdann ein in Chlornatrium unlösliches Gerinnsel. Läfst man Blut in concentrirte Lösung von schwefels. Natron fliefsen und sättigt dann die, von den Blutkörperchen abgegossene, klare Flüssigkeit mit Kochsalz, so entsteht ein flockiger Niederschlag, dessen wässerige Lösung in kurzer Zeit gerinnt. Auch die rothen Blutkörperchen, namentlich die des Vogelbluts, enthalten die beiden fibrinbildenden Substanzen. 9) *Fibrin,* als Faserstoff des Bluts, der Lymphe u. s. w. bekannt und wie oben angeführt entstehend, unterscheidet sich von allen anderen Albuminstoffen durch seine Unlöslichkeit in Wasser, in sehr verdünnter Salzsäure, und in Kochsalz. In nicht gesättigter Kochsalzlösung quillt es wie in einer Salpeterlösung auf. 10) Die *coagulirten Albuminstoffe* theilen mit dem Fibrin die Unlöslichkeit, sind aber nicht elastisch zähe, sondern spröde, brüchig und quellen in Salzlösungen nicht auf. Ihre Lösungen in Natronlauge zeigen je nach der Muttersubstanz verschieden starke spec. Drehungen; durch starke Alkalien werden sie als Albuminate gelöst. Magensaft löst sie bei 30 bis 45°, so wie rauchende Salzsäure, zu Syntonin oder linksdrehenden Peptonen. 11) Die als pathologisches

Chemisches und optisches Verhalten der Eiweifskörper.

Product in Gehirngranulationen, in Leber, Milz und Nieren auftretende amyloïde Substanz unterscheidet sich von den coagulirten Albuminstoffen nur durch die rothe bis violette Färbung, die sie mit Jodtinctur besonders nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure annimmt. 12) Die durch Einwirkung des Magensaftes oder starker Salzsäure auf Albuminstoffe entstehenden Peptone zeigen alle eine starke Drehung nach Links, die auch beim Erhitzen der neutralen wässerigen Lösung zum Sieden sich nicht ändert.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von P. Schützenberger (1) geht geronnenes Eiweifs in die lösliche und durch Wärme gerinnende Modification über, wenn man eine Lösung des ersteren in möglichst wenig Kali, nach Zusatz von Essigsäure bis zum Wiederverschwinden des zuerst gebildeten Niederschlags, der Dialyse unterwirft, bis sowohl die durch Pergamentpapier gegangene, wie die innere schwach opalisirende Flüssigkeit keine saure Reaction mehr zeigt. Diese letztere gerinnt nun beim Erhitzen in weifsen Flocken und wird durch Mineralsäuren gefällt. Aber auch eine kleine Menge Alkali oder eines neutralen Salzes bewirkt die Gerinnung. Dieses letztere Verhalten zeigt indessen, wiewohl weniger entschieden, filtrirtes, mit Essigsäure angesäuertes und ohne vorherige Gerinnung der Dialyse unterworfenes Eiweifs. Lösungen von Caseïn in Salzsäure verhalten sich nach der Diffusion ganz ähnlich, sofern sie durch Wärme und Mineralsäuren, aber nicht durch Essigsäure gerinnen. Nach Hoppe-Seyler (2) beruht die Annahme, dafs in dieser Weise aus in Essigsäure gelöstem Albuminat lösliches Albumin entstehe, auf einem Irrthum; die dialysirte Flüssigkeit enthält ein gewöhnliches Albuminat.

(1) Compt. rend. LVIII, 86; Bull. soc. chim. [2] I, 285; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 107; J. pr. Chem. XCII, 444; Zeitschr. anal. Chem. III, 480. — (2) In der S. 614 angef. Abhandlung.

Chemisches und optisches Verhalten der Eiweifs-körper.

R. Günsberg (1) hat die, im Jahresbericht für 1863, 571 erwähnte Fällbarkeit des Albumins durch Dextringummi auch in quantitativer Beziehung näher geprüft. Von der Beobachtung ausgehend, dafs die löslichen Formen der Eiweifskörper durch wiederholtes Verdampfen zur Trockne in der Siedehitze, besser noch durch längeres Erhitzen der trockenen Masse auf 100 bis 120°, auch bei Anwesenheit stickstofffreier Körper in Wasser völlig unlöslich werden und somit von löslichen Verbindungen getrennt werden können, untersuchte Er die beim Vermischen von Eiweifs mit Dextringummi in verschiedenen Verhältnissen entstehenden Niederschläge und die beim Verdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit bleibenden, in heifsem Wasser unlöslichen Rückstände bezüglich ihrer relativen Menge und ihres Gehalts an Stickstoff. Es ergab sich, dafs das Gewicht des Niederschlags sammt dem des Rückstandes niemals mehr betrug, als das des ursprünglich angewendeten Eiweifses, und dafs die Menge des Niederschlages im Allgemeinen mit dem zugefügten Dextrin, jedoch nicht in entsprechendem Verhältnifs zunimmt. Während das zu den Versuchen angewendete, bei 115° getrocknete Eiweifs nach Abzug des Aschengehalts 14,959 pC. Stickstoff enthielt, ergaben die Niederschläge und Rückstände, bei dem angedeuteten Verhältnifs von Eiweifs zu Dextringummi, die nachstehenden Stickstoffprocente :

Verhältnifs von Eiweifs zu Dextringummi	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6
N im Niederschlag	14,220	13,348	13,389	13,367	13,254	13,299
N im Rückstand	14,503	13,915	13,960	13,746	13,727	14,021

Günsberg nimmt hiernach an, dafs weder die Niederschläge noch die durchgehends etwas stickstoffreicheren Rückstände aus reinem Eiweifs bestehen, und dafs das Verhältnifs von Eiweifs und Dextringummi zwar auf die

(1) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 409; Chem. Centr. 1865, 72.

Quantität, nicht aber auf die Qualität des gebildeten Niederschlags oder Rückstands von Einflufs sei.

Lactoproteïn. Nach E. Millon und Commaille (1) enthält die Milch einen neuen Eiweifskörper, das *Lactoproteïn*, welches man in Verbindung mit Quecksilberoxyd in nachstehender Weise erhält. Man schüttelt die mit 4 Vol. Wasser verdünnte Milch mit 1 pC. Essigsäure, erhitzt die von dem Caseïn abfiltrirte Flüssigkeit zum Sieden und filtrirt das von Neuem entstehende, dem Albumin nahestehende Coagulum ebenfalls und siedend heifs ab. Das nun resultirende, vollkommen klare Serum giebt bei vorsichtigem Zusatz von salpeters. Quecksilberlösung (wie sie zur Entdeckung der Eiweifskörper dient) einen weifslichen, beim Erhitzen sich röthenden Niederschlag. Derselbe wird zuerst mit Wasser, welches 1 pC. Salpetersäure enthält, dann mit reinem Wasser, mit Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen, in welchem Fall er leicht von dem Filter sich loslöst und rasch trocknet. Der weifse amorphe, nach dem Trocknen gelbe oder auch röthliche Niederschlag ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber löslich in einem Ueberschufs der Quecksilberlösung. Er ist eine der Formel $C_{36}H_{31}N_5O_{18} + HgO$ entsprechende Verbindung des Lactoproteïns mit Quecksilberoxyd, welche etwas salpeters. Quecksilberoxyd als nicht zu entfernende Beimengung enthält. Die Lösung der Verbindung in Kali entfärbt Indiglösung sehr kräftig, während die in analoger Weise mittelst schwefels. Quecksilberlösung gefällte Lactoproteïnverbindung diese Eigenschaft nicht besitzt. Durch Zersetzung der (schwefelsäurehaltigen) Verbindung mittelst Schwefelwasserstoff, Schütteln des Filtrats mit kohlens. Baryt und Verdampfen erhält man einen gummiartigen Körper, welcher die Eigenschaft der Proteïnkörper, mit

(1) Compt. rend. LIX, 301; J. pharm. [3] XLVI, 273; Zeitschr. anal. Chem. III, 516; Chem. Centr. 1865, 428.

salpeters. Quecksilberlösung sich zu röthen, nicht mehr besitzt. Das Lactroproteïn der Milch unterscheidet sich von anderen Eiweifskörpern, dafs es weder durch Wärme, noch durch Salpetersäure, Quecksilberchlorid oder Essigsäure gerinnt; auch durch Alkohol wird seine Lösung nur unbedeutend getrübt. Die erwähnte Darstellungsmethode dient auch (vgl. den Bericht über analytische Chemie) zur Bestimmung des Lactoproteïns in der Milch, und der Gehalt verschiedener Milcharten beträgt, nach den Bestimmungen von Millon und Commaille, für 1 Liter Milch in Grm. :

	Kuhmilch	Ziegenmilch	Schafsmilch	Eselsmilch	Frauenmilch:
Lactoproteïn	2,90-3,49	1,52	2,53	3,28	2,77.

Veränderungen des Caseïns im Roquefortkäse.

Hoppe-Seyler (1) hält das Lactoproteïn nach der Darstellungsweise entweder für identisch mit Caseïn oder Albumin oder wenigstens für nicht frei von deren Beimengung.

Ch. Blondeau (2) hat Untersuchungen angestellt, um die chemischen Veränderungen zu ermitteln, welche der Roquefortkäse während seines Reifens in den Kellern unter dem Einflufs einer mycodermischen Vegetation (einer Penicillium-Art) erleidet. Ein 4 Kilogrm. schwerer frischer Käse von bester Qualität wurde in vier gleiche Portionen getheilt, von welcher I unmittelbar, II, III und IV aber erst nach üblicher Zubereitung und nach verschieden langem Verweilen im Keller untersucht wurde; II blieb einen Monat, III und IV zwei Monate im Keller und IV wurde aufserdem noch ein Jahr an der Luft aufbewahrt. Bei der Analyse wurde der Wassergehalt durch Trocknen über Schwefelsäure bestimmt; der in Wasser lösliche Theil war Milchsäure, der in heifsem Aether-Alkohol lösliche Theil war Fett und der ungelöst bleibende hatte die Zu-

(1) In der S. 614 angef. Abhandl. — (2) Ann. ch. phys. [4] I, 208; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] I, 317; J. pharm. [3] XLVI, 47; Dingl. pol. J. CLXXII, 309; Chem. Centr. 1864, 383.

Veränderungen des Caseïns im Roquefortkäse.

sammensetzung des Caseïns. Die Natur des Fetts wurde (bei II und III) durch Ermittelung des Schmelzpunkts, sowie durch Analyse der abgeschiedenen freien Säuren oder ihrer Silber- und Barytsalze ermittelt. Es ergaben so in 100 Th.

	I.	II.		III.	IV.
Caseïn	85,43	61,33		48,28	40,28
Fett	1,85	16,12	Margarin	18,80	16,85
			Oleïn	14,00	1,48
Milchsäure	0,88	—		—	—
Buttersäure	—	—		0,67	—
Butters. Ammoniak	—	—		—	5,62
Caprons. "	—	—		—	7,31
Capryls. "	—	—		—	4,18
Caprins. "	—	—		—	4,21
Chlornatrium	—	4,40		4,45	4,45
Wasser	11,84	18,15		19,80	15,16
	100,00	100,00		100,00	99,49

I (der frische Käse) war eine weiſse, brüchige, geschmack- und geruchlose Masse von schwach saurer Reaction und auf Papier keinen Fettfleck erzeugend; II (nach einmonatlichem Liegen in den Kellern) war schon von fettiger, Papier befleckender Beschaffenheit, aber kaum merklichem Geruch und schwach süſslichem Geschmack; III (nach zweimonatlichem Liegen in den Kellern) war vollkommen reif, fettig, von schwachem Geruch und mildem Fettgeschmack; IV (reifer Käse, nach einjähriger Aufbewahrung) war graubraun, von starkem Geruch und Geschmack und an heiſses Wasser die Ammoniaksalze der flüchtigeren fetten Säuren abgebend, von welchen letzteren Blondeau annimmt, sie seien durch Oxydation aus dem fast ganz verschwundenen Oleïn entstanden und bedingten (namentlich das caprins. Ammoniak) den eigenthümlichen Geschmack des alten Roquefortkäse. Blondeau folgert ferner aus seinen Beobachtungen, daſs das Caseïn in den Kellern von Roquefort unter dem Einfluſs der (den Käse mit einem weiſsen seideartigen Filz überziehenden) Mycoderma-Art in ein der Butter ähnliches Fett sich verwandle;

Er sucht diese Fettbildung durch die Annahme zu erklären, dafs der Pilz dem Caseïn das zu seiner Entwickelung nöthige Material (Ammoniak, Wasser und Kohlenstoff) entziehe, wo dann aus dem Rest der Elemente des Caseïns das Fett entstehe. — Das Leucin, eines der charakteristischen Fäulnifsproducte des Caseïns, wird von Blondeau mit keiner Sylbe erwähnt.

Waizenkleber.

H. Ritthausen (1) hat Seine Untersuchungen (2) über die Bestandtheile des Waizenklebers fortgesetzt. Er findet jetzt, dafs das aus concentrirten alkoholischen Lösungen des Klebers sich abscheidende Caseïn (Para-Caseïn) ein Gemenge von Stärkmehl mit verschiedenen Proteïnkörpern und dafs auch das Pflanzenfibrin keine homogene Substanz ist. Die Zerlegung des Klebers in seine Bestandtheile gelingt am besten in folgender Weise : Man behandelt den frisch dargestellten, gut ausgewaschenen Kleber bei gewöhnlicher Temperatur mit einer 0,1 bis 0,15 procentigen Lösung von Kalihydrat (auf 100 Grm. Kleber 3 bis 4 Grm. Kali) und versetzt die nach mehrtägiger Ruhe von den Schalenresten und ungelöstem Stärkmehl abgegossene Lösung mit einem geringen Ueberschufs an Essigsäure. Der abgeschiedene und von der überstehenden Flüssigkeit getrennte Kleber wird nun ohne alle Erwärmung successiv mit 60 procentigem und 80 procentigem Weingeist, dann mit absolutem Alkohol, schliefslich mit Aether erschöpft und im leeren Raum getrocknet. Die hierbei gewonnenen weingeistigen Lösungen enthalten (nach dem Abgiefsen von dem in der Ruhe sich absetzenden Stärkmehl) neben Pflanzenleim noch zwei weitere, als *Pflanzenfibrin* und *Mucin* bezeichnete Körper. Der in Weingeist unlösliche Theil ist *Para-Caseïn* (vielleicht identisch mit Legumin), das zur weiteren Reinigung nochmals

(1) J. pr. Chem. XCI, 296; Chem. Centr. 1864, 727. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 519; f. 1863, 618.

Waizenkleber.

in sehr verdünntem Kali (auf 1 Grm. Kleber 0,4 Grm. Kali) zu lösen, aus der klar filtrirten Lösung mit Essigsäure zu fällen und mit Wasser und Weingeist zu waschen ist. Die so erhaltene Substanz bildet nach sorgfältigem Trocknen eine weifsgraue voluminöse erdige Masse, die sich weder in kaltem noch in siedendem Wasser löst, aber bei längerer Berührung damit, in der Siedehitze sogleich, in eine unlösliche Modification übergeht. Weingeist oder verdünnte Essigsäure wirken beim Erwärmen ähnlich, unter theilweiser Lösung. In essigsäure- oder weinsäurehaltigem Weingeist ist das Paracaseïn löslicher und wird daraus durch Alkalien wieder vollständig gefällt. Sehr verdünnte Alkalien lösen es ohne Zersetzung zu klaren, bräunlichgelben, beim Stehen an der Luft sich trübenden Flüssigkeiten, welche durch schwere Metallsalze flockig gefällt werden. Kupfervitriol erzeugt in dieser Lösung einen blauen Niederschlag, der sich in überschüssigem Kali mit violettblauer Farbe löst. Die Analyse des Paracaseïns ergab (im Mittel) die nachstehende Zusammensetzung in 100 Th.:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel
51,0	6,7	16,1	25,4	0,8.

Der von Ritthausen als Pflanzenfibrin bezeichnete Körper wird aus den oben erwähnten, durch Digeriren des gefällten Klebers in der Kälte erhaltenen, weingeistigen Flüssigkeiten dargestellt. Man destillirt dieselben auf die Hälfte ab und behandelt die nach dem Erkalten abgeschiedene bräunlichgelbe Masse mit absolutem Alkohol (der Leim und Mucin, sowie etwas Fett aufnimmt), dann mit Aether. Die getrocknete Substanz wird nun in wenig 60 procentigem heifsem Weingeist gelöst, der beim Erkalten sich ausscheidende Theil von Neuem in Weingeist gelöst, die sich nun zuerst absetzenden Flocken von Paracaseïn abfiltrirt und das etwas concentrirte Filtrat stark abgekühlt, wo nach einigen Tagen das (durch mehrmaliges Lösen in 70 procentigem Weingeist noch zu reinigende)

Waizenkleber.

Pflanzenfibrin sich als zähe, bräunlichgelbe, nach dem Trocknen hornartige Masse abscheidet. Es ist unlöslich in Wasser, wird durch Kochen damit theilweise zersetzt oder in eine in Weingeist, Essigsäure und Kali unlösliche Modification verwandelt. Aus der Lösung in heifsem Weingeist scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab und die Lösung in kaltem Weingeist sondert beim Verdunsten eine sich stets erneuernde, weiche Haut ab; eine Eigenschaft, die weder dem Mucin, noch dem Leim zukommt. Die klare bräunlichgelbe Lösung des Pflanzenfibrins in verdünnter Essigsäure wird durch Alkalien in weifsen, beim Stehen zu einer zusammenhängenden Schichte sich vereinigenden Flocken gefällt. Ebenso wird die Lösung in verdünnten Alkalien durch Säuren wie durch Metallsalze flockig gefällt. In Ammoniak quillt das Fibrin zu einer durchsichtigen Gallerte auf. Die Analyse gab im Mittel:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel
54,31	7,18	16,89	20,61	1,01.

Mucin nennt Ritthausen einen, dem Pflanzenleim sehr ähnlichen und neben diesem bei der Darstellung des Pflanzenfibrins in Alkohol gelöst bleibenden Körper. Löst man das beim Verdampfen der weingeistigen Flüssigkeiten sich abscheidende firnifsartige Gemenge von wenig Fibrin mit Mucin und Pflanzenleim, nach dem Entwässern und Behandeln mit Aether, in 60 bis 70 procentigem Alkohol und vermischt dann die (von einer beim Erkalten sich bildenden Ausscheidung getrennte) Flüssigkeit mit starkem Alkohol, so entsteht ein flockiger Niederschlag von Mucin, während der Pflanzenleim gröfstentheils gelöst bleibt. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens wird das Mucin gereinigt. Es ist im frischen Zustande gelblichweifs, schleimig, seideglänzend, nach dem Trocknen spröde, rissig und bröcklich. Es löst sich leicht in 60 bis 70 procentigem Weingeist und wird daraus durch 90 procentigen Alkohol flockig gefällt. Auch in Säuren und Alkalien

löst es sich zu klaren, beim Neutralisiren wieder fällbaren Flüssigkeiten. Im frischen Zustande zertheilt es sich mit Wasser zu einer trüben, in der Ruhe sich wieder klärenden Flüssigkeit; in der Siedehitze trübt sich das Wasser milchicht, indem das Mucin nach und nach in ein unlösliches und ein lösliches Product zerfällt. Die Analyse ergab :

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel
54,11	6,90	16,68	21,48	0,88.

Seidensubstanz.

Cramer (1) fand, im Widerspruch mit Mulder's schon von Städeler (2) bezweifelter Angabe, daſs die Seidenfaser kein Albumin enthält. Behandelt man die Seide längere Zeit im Papinianischen Topf mit heiſsem Wasser, so bleibt Fibroïn (66 pC.) ungelöst, während der Seidenleim (Mulder's Seidengallerte) sich löst. Concentrirte Essigsäure entzieht dem Fibroïn (ohne Aenderung der Zusammensetzung des letzteren) noch 6 pC., und bleibt dasselbe längere Zeit mit Luft und Wasser in Berührung, so wird ein Theil davon selbst in Wasser löslich. Die Zusammensetzung des Fibroïns entspricht, nach Städeler's und Cramer's übereinstimmenden Analysen, der Formel $C_{30}H_{23}N_5O_{12}$; die des Seidenleims der Formel $C_{30}H_{25}N_5O_{16}$; der Seidenleim lieſse sich hiernach als Fibroïn betrachten, welches 2 HO und 2 O aufgenommen hat. — Bolley (3) fand nun, daſs die in dem Schlauch der Seidenwürmer unmittelbar vor der Verpuppung enthaltene, sehr bald zu einer elastischen weiſslichen Masse erstarrende Seidensubstanz an kochendes Wasser nur 1,7 pC. und an Essigsäure ebenfalls nur 8,1 pC. abgab und daſs der in Wasser unlösliche Theil (nach Abzug von 0,71 pC. Asche) in der Zusammensetzung mit dem Fibroïn

(1) Untersuchung der Seide und des thierischen Schleims; Inauguraldissertation, Zürich 1863. — (2) Jahresber. f. 1859, 599. — (3) J. pr. Chem. XCIII, 347; Dingl. pol. J. CLXXVI, 58.

übereinstimmte. Er schliefst hieraus, dafs in den Schläuchen der Seidenraupe nur weiches Fibroïn enthalten sei, welches — beim Einspinnen aus den beiden Höhlen unter dem Munde des Thieres in zwei sehr feine Fäden austretend — durch Lufteinflufs oberflächlich in Seidenleim übergehe.

Harnsäure.

Fr. Rochleder (1) entwickelt die Gründe, welche Ihn veranlassen, für die Harnsäure, so wie für das Caffeïn und Theobromin die nachstehenden, auf den Harnstoff zurückführbaren Formeln aufzustellen :

Harnstoff	Harnsäure	Theobromin	Caffeïn
$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\N\left\{\begin{matrix}C_2O_2''\\H\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$	$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\N\left\{\begin{matrix}C_2N\\C_2N\\C_6H_2O_6\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$	$N\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_2H\\N\left\{\begin{matrix}C_2N\\C_2N\\C_8H_4O_4\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$	$N\left\{\begin{matrix}C_2H_2H\\C_2H_2H\\N\left\{\begin{matrix}C_2N\\C_2N\\C_8H_4O_4\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$

Um Harnsäure völlig rein zu erhalten, versetzt Rochleder die auf gewöhnliche Weise dargestellte und in Wasser suspendirte Säure nach und nach mit Natriumamalgam bis zur Lösung. Die von ungelösten grauen Flocken abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Vermischen mit Salzsäure einen flockigen Niederschlag ab, der beim Stehen sich in ein Haufwerk von reiner krystallisirter Harnsäure umwandelt.

Aethyl-harnsäure.

Drygin (2) hat einige Aethylverbindungen der Harnsäure dargestellt und untersucht. Die Harnsäure selbst bereitet Er aus Hühnerexcrementen (die im trockenen Zustande im Sommer 6 bis 8, im Winter 10 bis 12 pC. enthalten sollen) durch mehrmalige kalte Behandlung mit verdünnter Kalilauge, Umwandlung der aus der Lösung gefällten unreinen Säure in saures harns. Kali, Auswaschen des letzteren mit siedendem Wasser und wiederholtes Auskochen der daraus abgeschiedenen Säure mit Salzsäure

(1) Wien. Acad. Ber. L (2. Abth.), 259; J. pr. Chem. XCIII, 90; Chem. Centr. 1865, 305; Bull. soc. chim. [2] III, 218. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. III, 3, 28, 49, 113, 121.

Aethylharnsäure.

von dem spec. Gew. 1,12. — Bei 24 stündigem Erhitzen von neutralem harns. Blei, $C_5H_2Pb_2N_4O_3$, mit überschüssigem Jodäthyl auf 100° (oder bei 12 stündigem Erhitzen auf 120°) bilden sich neben Jodblei zwei Aethylverbindungen, *Triäthylharnsäure*, $C_5H(C_2H_5)_3N_4O_3$ und *Diäthylharnsäure*, $C_5H_2(C_2H_5)_2N_4O_3$, welche durch Behandlung mit kaltem Aetherweingeist, in welchem sich nur die erstere löst, getrennt werden. Die in Aether, in Alkohol und auch in heifsem Wasser lösliche Triäthylharnsäure krystallisirt in kleinen langen Nadeln, schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen und sublimirt sehr leicht. Die nur in Alkohol und in Wasser lösliche (in gröfserer Menge vorhandene) Diäthylharnsäure bleibt beim Verdampfen der alkoholischen Lösung amorph zurück und krystallisirt aus heifsem Wasser in kurzen, stumpfen, besenartig gruppirten Nadeln, welche viel schwieriger sublimiren. Beide Körper lösen sich in verdünnter kalter Kalilauge und werden daraus durch Salzsäure, ersterer in weifsen Nadeln, der andere in amorphen, nach einiger Zeit sich röthenden Flocken gefällt. Sofern nach einem Versuch durch Einwirkung von Jodäthyl auf Diäthylharnsäure (aber nicht auf Harnsäure) Triäthylharnsäure entstand, nimmt Drygin an, dafs die Bildung der letzteren der Gleichung : $2\ C_5H_2(C_2H_5)_2N_4O_3 + 2\ C_2H_5J = 2\ HJ + 2\ C_5H(C_2H_5)_3N_4O_3$ entspreche und dafs die dabei gebildete Jodwasserstoffsäure sich mit einem Theil des harns. Bleis in Jodblei und freie Harnsäure umsetze. Die Lösung der Triäthylharnsäure in Salzsäure zerfällt beim Erwärmen unter Gasentwickelung in ein Product, welches zwar die Zusammensetzung, aber nicht die Eigenschaften der Diäthylharnsäure besitzt. Es krystallisirt in sternförmig gruppirten rhombischen Tafeln, wird durch Salzsäure nicht verändert und aus der Lösung in Kali wieder krystallinisch gefällt. Diäthylharnsäure erleidet beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure eine wie es scheint verwickeltere und nicht genügend untersuchte Zersetzung. Bezüglich der von Drygin aufgestellten

rationellen Formeln der Harnsäure und ihrer Derivate verweisen wir auf die Abhandlung.

Alloxan.

Harnsäure liefert, nach L. Hardy (1), bei der Behandlung mit Brom kein Substitutionsproduct. Erhitzt man beide in zugeschmolzenen Röhren auf 180°, so bildet sich unter theilweiser Zersetzung der Harnsäure viel Bromwasserstoff. Bringt man Brom mit in Wasser vertheilter Harnsäure in Berührung, so entsteht eine durch den Bromüberschufs gelb gefärbte klare Lösung, welche Alloxan und Harnstoff enthält :

$$\underset{\text{Harnsäure}}{C_{10}H_4N_4O_6} + Br_2 + 2\,H_2O_2 = \underset{\text{Alloxan}}{C_8H_2N_2O_8} + \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2} + 2\,HBr.$$

Erhitzt sich das Gemenge bei der Reaction, so entsteht aufser Alloxan und Harnstoff auch Parabansäure, Oxalsäure und Bromammonium. Chlor und Jod verhalten sich ganz ähnlich gegen Harnsäure. — Das Alloxan verliert bei 150° in einem trockenen Luftstrom 1 Mol. Wasser und geht in das Anhydrid $C_8H_2N_2O_8$ über. Erhitzt man dasselbe auf 260°, so wird es ohne weiteren Gewichtsverlust weich und bildet dann gefärbte Lösungen. Bei der Behandlung mit Basen nimmt das so veränderte Alloxan wieder 1 Mol. Wasser auf, unter Bildung einer mit der Alloxansäure isomeren, gefärbte Salze gebenden Säure, welche Hardy *Isoalloxansäure* nennt. Es wurden folgende Salze derselben untersucht :

Modificirtes Alloxan	$C_8H_2N_2O_8$	roth
Isoalloxansäure	$C_8H_4N_2O_{10}$	nicht für sich bekannt
Isoalloxans. Ammoniak	$C_8H_2(NH_4)_2N_2O_{10}$	rother Niederschlag
Saures isoalloxans. Silber	$C_8H_3AgN_2O_{10}$	rother Niederschlag
Isoalloxans. Silberammoniak	$C_8H_2Ag(NH_4)N_2O_{10}$	blauer Niederschlag.

Auch das Kali-, Natron-, Baryt-, Strontian-, Kalk-, Blei- und Quecksilbersalz bilden gefärbte Niederschläge.

(1) Ann. ch. phys. [4] II, 372; Bull. soc. chim. [2] I, 445; Chem. News X, 121; im Ausz. Compt. rend. LVIII, 911; Instit. 1864, 169; J. pr. Chem. XCII, 258; Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 124; Chem. Centr. 1864, 921; Chem. News IX, 260.

Der rothe Rückstand, der beim Verdampfen von Salpetersäure mit Harnsäure entsteht, ist demnach hauptsächlich modificirtes rothes Alloxan, welches durch Ammoniak in isoalloxans. Ammoniak, und nicht, wie man bisher annahm, in Murexid übergeht.

A. Baeyer (1) hat, im Anschlufs an Seine frühere Untersuchung über die Harnsäuregruppe (2), eine Anzahl von Körpern beschrieben, welche sich theils dem Alloxan, theils der Parabansäure anreihen.

Brombarbitursäure.

Die ihrer Darstellung nach schon im Jahresber. f. 1863, 634 erwähnte *Bibrombarbitursäure* (Alloxanbromid), $G_4H_2Br_2N_2\Theta_3$, ist schwerlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol und krystallisirt beim schnellen Erkalten in Blättern, bei langsamerem in prismatischen, mehrere Linien langen Krystallen, welche nach Rammelsberg's Bestimmung dem rhombischen System angehören und für deren Grundform approximative Messungen das Axenverhältnifs Brachydiagonale : Macrodiagonale : Hauptaxe = 0,7916 : 1 : 0,9318 ergaben. Sie zeigen die Combination $0P$, $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$, zuweilen auch $^2/_3 \bar{P} \infty$, $^3/_2 \bar{P} \infty$ und P, mit den Neigungen P : P in den Endkanten des brachydiagonalen Hauptschnitts = 117°,48'; in den Seitenkanten = 112°,40'; $P : \infty \bar{P} \infty$ = 130°,44'; $P : \infty \breve{P} \infty$ = 121°,6'; P : 0P = 123°,40'; $^2/_3 \bar{P} \infty : 0P$ = 141°,53'; $^3/_2 \bar{P} \infty : 0P$ = 119°32'. Sie schmilzt unter Entwickelung von Brom und verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen in eine schwarze Masse. Bei der Einwirkung von wässeriger Blausäure entsteht, neben Bromcyan, *Monobrombarbitursäure*, $G_4H_3BrN_2\Theta_3$, welche sich beim Abdampfen in weifsen Rinden abscheidet :

$$G_4H_2Br_2N_2\Theta_3 + GNH = G_4H_3BrN_2\Theta_3 + GNBr.$$

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 929; Ann. ch. phys. [4] III, 477; IV, 478. — (2) Jahresber. f. 1863, 621 ff.

Brom-barbitursäure.

Die Salze der Monobrombarbitursäure können durch Einwirkung von Metallen, Oxydhydraten oder essigs. Salzen auf Bibrombarbitursäure erhalten werden. Ammoniak giebt mit letzterer einen krystallinischen Niederschlag von monobrombarbiturs. Ammoniak, nebst Oeltropfen von Bromoform. Barytwasser erzeugt, neben kohlens. Baryt, harte Warzen von monobrombarbiturs. Baryt und grofse Blätter von Tribromacetylharnstoff. Letzterer zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser in Kohlensäure, Harnstoff und Bromoform, so dafs also als schliefsliche Zersetzungsproducte durch überschüssiges Barytwasser brombarbiturs. und kohlens. Baryt, Harnstoff und Bromoform entstehen:

Bibrombarbitursäure — Brombarbitursäure — Tribromacetylharnstoff

$$2\,C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_2O = C_4H_3BrN_2O_3 + C_3H_3Br_3N_2O_2 + CO_2.$$

Tribromacetylharnstoff — Harnstoff — Bromoform

$$C_3H_3Br_3N_2O_2 + H_2O = CH_4N_2O + CO_2 + CHBr_3.$$

Brombarbiturs. Ammoniak, $C_4H_2(NH_4)BrN_2O_3$, bildet schwerlösliche mikroscopische rhombische Nadeln; das Zinksalz, $C_4H_2ZnBrN_2O_3 + 4\,H_2O$, wird durch Einwirkung von Zink auf Bibrombarbitursäure erhalten und krystallisirt in grofsen, in kaltem Wasser schwerlöslichen, prismatischen Krystallen. — Durch Aufnahme von Wasserstoff können aus der Bibrombarbitursäure die nachstehenden Körper sich bilden:

Bibrombarbitursäure — Brombarbitursäure

$$1)\quad C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_2 = C_4H_3BrN_2O_3 + HBr.$$

Dialursäure

$$2)\quad C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_2 + H_2O = C_4H_3(HO)N_2O_3 + 2\,HBr.$$

Hydurilsäure

$$3)\quad 2\,C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_6 = C_8H_6N_4O_6 + 4\,HBr.$$

Barbitursäure

$$4)\quad C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_4 = C_4H_4N_2O_3 + 2\,HBr.$$

Metallisches Zink wirkt nach der ersten, Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung nach der zweiten, Jodwasserstoff in geringerer oder gröfserer Menge nach der dritten und vierten Gleichung.

Brom-barbitursäure.

Barbitursäure (Malonylharnstoff), $C_4H_4N_2O_3 + 2\,H_2O$, bildet sich als Natronsalz beim Zusammenbringen von Bibrombarbitursäure mit Natriumamalgam und wenig Wasser, Digeriren des anfangs sich ausscheidenden monobrombarbiturs. Natrons mit einem Ueberschuſs des Amalgams und Zersetzung des Natronsalzes mit Salzsäure. Zweckmäſsiger erwärmt man die Bibrombarbitursäure mit dem doppelten Gewicht concentrirter Jodwasserstoffsäure und vermischt die Flüssigkeit mit dem gleichen Vol. Wasser. Aus dem noch mit Schwefelwasserstoff behandelten Filtrat scheidet sich nach dem Verdampfen die Barbitursäure in groſsen Krystallen ab. Sie krystallisirt nach Rammelsberg's Bestimmung rhombisch, mit dem Axenverhältniſs a : b : c = Brachydiagonale : Macrodiagonale : Hauptaxe = 0,69718 : 1 : 1,4106. Die (nicht scharf meſsbaren) Krystalle sind prismatisch ausgebildet und zeigen die Combination ∞P, $\infty\bar{P}\infty$, $\breve{P}\infty$ und $0\,P$, mit den Neigungen $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 110°,14'; $\infty P : \infty\bar{P}\infty$ = 145°,7'; $\breve{P}\infty : 0\,P$ = 125°,20'. Die Barbitursäure ist nur wenig in kaltem, leicht in heiſsem Wasser löslich; durch Brom wird sie in Bibrombarbitursäure, durch rauchende Salpetersäure in Dilitursäure und durch salpetrigs. Kali in Violursäure verwandelt. Die Barbitursäure ist zweibasisch und bildet vorzugsweise saure Salze. Letztere erhält man mit essigs. Salzen, das neutrale Bleisalz mit Bleizucker und das Natronsalz durch Fällen der alkalischen Lösung mit Alkohol. Untersucht wurden folgende Salze :

Barbiturs.	Ammoniak	$C_4H_3(NH_4)N_2O_3$
„	Kali	$C_4H_3KN_2O_3$
„	Natron	$C_4H_2Na_2N_2O_3 + 2\,H_2O$
„	Baryt	$C_4H_2BaN_2O_3 + H_2O$
„	Kupfer	$C_4H_2CuN_2O_3 + 1^1/_2\,H_2O$
„	Blei	$C_4H_2Pb_2N_2O_3$.

Beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge zerfällt die Barbitursäure unter Aufnahme von Wasser in Malonsäure, Kohlensäure und Ammoniak :

$$C_4H_4N_2O_3 + 3\,H_2O = C_3H_4O_4 + CO_2 + 2\,NH_3.$$

Brom-barbitursäure.

Erhitzt man trockene Barbitursäure mit dem gleichen Gewicht Glycerin auf 150°, so bildet sich das gelbe Ammoniaksalz einer neuen Säure, der *Bibarbitursäure*, $C_8H_6N_4\Theta_5$, die aus dem Kalisalz durch wiederholte Behandlung mit Salzsäure als fast unlösliches weißes Pulver ausgeschieden wird. Sie verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen, ist zweibasisch und bildet saure, in Wasser schwer lösliche, meist amorphe Salze; die neutralen Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol gefällt. Untersucht wurden :

Bibarbiturs.	Ammoniak	$C_8H_5(NH_4)N_4\Theta_5$
„	Kali	$C_8H_5KN_4\Theta_5$
„	Natron	$C_8H_4Na_2N_4\Theta_5 + 2\ H_2\Theta$.

Beim Behandeln mit Wasser und Brom verwandelt sich die Bibarbitursäure in gelbe, prismatische, in kaltem Wasser fast unlösliche Krystalle von *Bromwasserstoff-Bibrombibarbitursäure*, $C_8H_5Br_3N_4\Theta_5$, welche in Berührung mit heißem Wasser oder Alkohol in weiße Krystalle von *Bibrombibarbitursäure*, $C_8H_4Br_2N_4\Theta_5$, übergehen. Aus heißem Wasser krystallisirt die letztere mit 1 Mol. Wasser in grofsen farblosen Prismen.

Tribromacetylharnstoff.

Aus einer mit Brom versetzten gesättigten Lösung von Bibrombarbitursäure setzen sich bei 12stündigem Stehen, rascher beim Schütteln unter Kohlensäureentwickelung farblose prismatische Nadeln des schon oben erwähnten *Tribromacetylharnstoffs*, $C_3H_3Br_3N_2\Theta_2$, ab.

$$\underset{\text{Bibrombarbitursäure}}{C_4H_2Br_2N_2\Theta_3} + H_2\Theta + Br_2 = \underset{\text{Tribromacetylharnstoff}}{C_3H_3Br_3N_2\Theta_2} + C\Theta_2 + HBr.$$

Bei Ueberschufs an Brom entsteht eine rothe bromreichere, in feuchtem Zustand leicht Brom abgebende Verbindung. Chlor scheidet aus einer Lösung von Bibrombarbitursäure ebenfalls Tribromacetylharnstoff ab. Derselbe ist sehr schwer in kaltem Wasser, aber leicht in Alkohol löslich; der Dampf oder das Pulver reizt die Schleimhaut der Nase und des Auges sehr heftig. Bei 148° schmilzt er ohne

Tribromacetylharnstoff.

Zersetzung zu einer farblosen, bei 123° krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; in höherer Temperatur destillirt ein krystallinisch erstarrendes Oel (vermuthlich Tribromacetamid) über, während Cyanursäure im Rückstand bleibt. Beim Kochen mit Wasser, mit Alkalien oder den essigs. Salzen derselben zersetzt sich der Tribromacetylharnstoff (wie schon oben angeführt ist) unter Wasseraufnahme in Harnstoff, Kohlensäure und Bromoform. Diesen Zersetzungsproducten geht die Bildung einer intermediären, wahrscheinlich der Formel $C_3H_3Br_3N_2O_2 + H_2O$ entsprechenden Säure voraus. Eine Lösung von Tribromacetylharnstoff in Ammoniak trübt sich, beim Kochen sogleich, unter Abscheidung von Bromoform und aus dem Filtrat setzen sich nach dem Verdampfen lange Nadeln eines Körpers ab, der mit dem Biuret isomer ist und deshalb als *Isobiuret* bezeichnet wird. Dasselbe krystallisirt in langen wasserhaltigen Nadeln von der Formel $C_2H_5N_3O_2 + H_2O$; es schmilzt bei 185° (das Biuret bei 177°) und verhält sich im Uebrigen wie das letztere. — *Bromacetylharnstoff*, $C_3H_5BrN_2O_2 = N_2(CO), (C_2H_2BrO), H_3$, entsteht beim Vermischen von 3 Th. Harnstoff mit 5 Th. Bromacetylbromür und Umkrystallisiren des Products aus verdünntem Weingeist. Er bildet in kaltem Wasser schwerlösliche, in der Siedehitze wie auch durch Alkalien zersetzbare Nadeln. Durch Ammoniak wird der Bromacetylharnstoff entweder in *Glycolylharnstoff* (Hydantoïn), oder in *Oxyacetylharnstoff* (Hydantoïnsäure) verwandelt :

Bromacetylharnstoff — Glycolylharnstoff

$$N_2\left\{\begin{array}{l}CO\\C_2H_2BrO\\H_3\end{array}\right. = N_2\left\{\begin{array}{l}CO\\C_2H_2O\\H_2\end{array}\right. + HBr.$$

Bromacetylharnstoff — Oxyacetylharnstoff

$$N_2\left\{\begin{array}{l}CO\\C_2H_2BrO\\H_3\end{array}\right. + H_2O = N_2\left\{\begin{array}{l}CO\\C_2H_2(HO)O\\H_3\end{array}\right. + HBr.$$

Glycolylharnstoff (Hydantoïn), $C_3H_4N_2O_2$, wird durch mehrstündiges Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit alko-

holischem Ammoniak bei 100°, Verdampfen zur Trockne und Kochen des mit wenig kaltem Wasser gewaschenen Rückstandes mit Wasser und Bleioxydhydrat erhalten. Er krystallisirt aus dem vom Blei befreiten Filtrat in farblosen, spiefsigen Krystallen. Derselbe Körper entsteht durch Behandlung von Allantoïn oder von Alloxansäure mit Jodwasserstoff (1). Er ist indifferent, von süfsem Geschmack und leicht löslich in heifsem Wasser. Bei etwa 206° schmilzt er zu einer farblosen, bei 157° krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. — Erwärmt man Bromacetylharnstoff mit wässerigem Ammoniak, so bildet sich der mit Hydantoïnsäure identische, syrupartige *Oxyacetylharnstoff*. Die Barytverbindung desselben, $C_3H_5BaN_2\Theta_3 + H_2\Theta$, entsteht auch beim Kochen von Hydantoïn mit Barytwasser.

Nitrosomalonsäure.

Das früher als Hydroviolursäure (2) bezeichnete Zersetzungsproduct der Violursäure durch Kali ist nach Baeyer's (3) näherer Untersuchung *Nitrosomalonsäure*, $C_3H_3(N\Theta)\Theta_4$ und ihre Entstehung entspricht genau dem oben erwähnten Zerfallen der Barbitursäure :

Nitrosobarbitursäure (Nitrosomalonylharnstoff) — Harnstoff — Nitrosomalonsäure

$$N_2\left\{\begin{matrix}C\Theta \\ C_3H(N\Theta)\Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right. + 2\,H_2\Theta = N_2\left\{\begin{matrix}C\Theta \\ H_4\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_3H(N\Theta)\Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Zu ihrer Darstellung erwärmt man das aus 50 Grm. Hydurilsäure mittelst salpetrigs. Kali erhaltene, violurs. Kali mit 200 CC. Kalilauge von 1,2 spec. Gew. einige Stunden im Wasserbad und vermischt dann die mit Essigsäure übersättigte Lösung mit 2 Vol. Alkohol, wo sich nitrosomalons. Kali (25 Grm.) als bald erstarrendes Oel abscheidet. Durch Fällung dieses Salzes mit Silberlösung erhält man das Silbersalz und hieraus durch Zersetzung mit Salzsäure die freie Säure. Sie krystallisirt in leicht

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 465. — (2) Jahresber. f. 1863, 629. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 291.

Nitrosomalonsäure.

löslichen prismatischen Nadeln, welche beim Erhitzen schmelzen und dann explodiren. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung zerfällt die Säure vollständig in Blausäure, Kohlensäure und Wasser:

$$\mathrm{C_3H_3(NO)O_4 = CNH + 2\,CO_2 + H_2O}.$$

Die Nitrosomalonsäure ist zweibasisch; ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol gefällt; die Salze der Erden und schweren Metalle sind schwerlöslich und können durch doppelte Zersetzung erhalten werden. Die löslichen Salze geben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung und mit Kupfersalzen einen dunkelolivengrünen Niederschlag. Untersucht wurden:

Nitrosomalons.	Kali	$\mathrm{C_3HK_2(NO)O_4 + {}^1/_2\,H_2O}$
„	Blei	$\mathrm{C_3HPb_2(NO)O_4 + H_2O}$
„	Silber	$\mathrm{C_3HAg_2(NO)O_4 + {}^1/_2\,H_2O}$.

Durch Natriumamalgam wird die Nitrosomalonsäure in *Amidomalonsäure*, $\mathrm{C_3H_3(NH_2)O_4}$, umgewandelt, analog wie die Violursäure in Uramil:

Nitrosomalonsäure	Amidomalonsäure
$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H(NO)O_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H(NH_2)O_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$.
Violursäure	**Uramil**
$\mathrm{N_2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{C_3H(NO)O_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right.$	$\mathrm{N_2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{C_3H(NH_2)O_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right.$

Zur Darstellung der Amidomalonsäure behandelt man eine Lösung von nitrosomalons. Kali in 10 Th. Wasser, anfangs unter Abkühlung, später in der Wärme, mit nach und nach zugefügtem Natriumamalgam, bis die mit Essigsäure angesäuerte Lösung mit essigs. Blei erst nach einigen Augenblicken einen krystallinischen Niederschlag giebt, oder bis essigs. Kupfer nicht mehr grün gefällt wird. Das ausgefällte Bleisalz wird dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat ohne Erwärmung im leeren Raum verdunstet. Die Säure krystallisirt in grofsen Prismen oder feinen Nadeln von saurem Geschmack. Sie sind nur wenig in Alkohol, leichter in Wasser löslich und zer-

fallen beim Erwärmen für sich oder in wässeriger Lösung in Kohlensäure und Glycocoll :

$$\underset{\text{Amidomalonsäure}}{C_3H_3(NH_2)\Theta_4} = \underset{\text{Glycocoll}}{C_2H_2(NH_2)\Theta_2} + C\Theta_2.$$

Die Alkalisalze der Amidomalonsäure sind in Wasser leicht-, in Alkohol schwerlöslich. Das Ammoniaksalz bildet prismatische Krystalle, die anderen Metallsalze sind schwerlösliche krystallinische Niederschläge. Das Bleisalz hat die Formel $C_3H_2Pb(NH_2)\Theta_4$.

Mesoxalsäure.

Durch Oxydationsmittel wird die Amidomalonsäure leicht vollständig zersetzt. Vermischt man aber eine wässerige (etwas Jodkalium enthaltende) Lösung der Säure mit Jod, so verschwindet dasselbe, so lange noch unzersetzte Amidomalonsäure vorhanden ist, unter Bildung von Mesoxalsäure, analog wie das Alloxan durch Oxydation des Uramils entsteht :

$$\underset{\text{Amidomalonsäure}}{C_3H_3(NH_2)\Theta_4} + H_2\Theta + J_2 = \underset{\text{Mesoxalsäure}}{C_3H_2\Theta_5} + HJ + NH_4J.$$

$$\underset{\text{Uramil}}{N_2\begin{cases}C\Theta\\ C_3H(NH_2)\Theta_2\\ H_2\end{cases}} + H_2\Theta + Cl_2 = \underset{\text{Alloxan}}{N_2\begin{cases}C\Theta\\ C_3\Theta_3\\ H_2\end{cases}} + HCl + NH_4Cl.$$

Aus der durch Jod nicht mehr entfärbt werdenden Flüssigkeit wird durch essigs. Baryt *mesoxals. Baryt*, $C_3Ba_2\Theta_5 + 1^1/_2\, H_2\Theta$, gefällt. Die Mesoxalsäure kann mittelst Schwefelsäure aus diesem Barytsalz nicht rein abgeschieden werden, sofern dabei viel Oxalsäure gebildet wird. Baeyer glaubte eine Verschiedenheit der so gewonnenen Mesoxalsäure von der aus Alloxan dargestellten zu erkennen; Th. Deichsel (1) unternahm deshalb eine nähere Untersuchung der Mesoxalsäure und ihrer Salze. Nach Seiner Angabe verfährt man zur Gewinnung

(1) Berl. Acad. Ber. 1864, 587; J. pr. Chem. XCIII, 193; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 715; Zeitschr. Chem. 1865, 65; Chem. Centr. 1865, 49; Bull. soc. chim. [2] III, 299; Ann. ch. phys. [4] IV, 504.

Mesoxalsäure.

gröfserer Mengen von Mesoxalsäure am Besten in folgender Weise. Man trägt in Wasser von 80° so viel alloxans. Baryt ein, dafs auf 1 Liter etwa 5 Grm. trockenes Salz kommen, erhitzt die Lösung rasch zum Sieden und filtrirt nach 5 bis 10 Minuten, wo beim Erkalten fast reiner mesoxals. Baryt herauskrystallisirt. Die mit Essigsäure schwach angesäuerte Mutterlauge liefert durch Fällung mit Bleizucker mesoxals. Blei. Das Barytsalz kann zur Gewinnung der Säure durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure genau zersetzt werden; das ausgewaschene Bleisalz wird zuerst mit Schwefelsäure (nicht mit Schwefelwasserstoff) zerlegt, die freie Säure mit essigs. Baryt oder als Ammoniaksalz mit salpeters. Silber gefällt und die Niederschläge mit Schwefelsäure (oder Salzsäure) behandelt. Die wässerige, bei 40 bis 50° zuletzt im Exsiccator verdampfte Säure krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in prismatischen, sehr zerfliefslichen und auch in absolutem Alkohol sehr leicht löslichen Krystallen. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, zersetzt sich in concentrirter wässeriger Lösung schon bei 70 bis 80°, giebt mit essigs. Blei und -Baryt flockige, allmälig krystallinisch werdende Niederschläge und wird nach dem Neutralisiren mit Ammoniak auch durch Baryt- und Kalksalze sowie durch salpeters. Silberoxyd und -Quecksilberoxydul gefällt. Die krystallisirte Säure schmilzt ohne Wasserverlust bei 115° und erstarrt erst bei 55°; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\Theta_3H_2\Theta_5 + H_2\Theta$. Die nach Baeyer's Angabe aus Amidomalonsäure erhaltene Säure zeigt, für sich wie in den Salzen, ganz das gleiche Verhalten und ist demnach mit der aus Alloxan entstehenden identisch. Die Salze der Mesoxalsäure sind fast sämmtlich leicht löslich in Wasser und krystallisirbar, unlöslich in Alkohol und Aether; schwerlöslich in Wasser sind nur das Blei-, Silber- und Barytsalz. Mit Ausnahme des Ammoniaksalzes enthalten sie (wie die Salze der Glyoxalsäure), bei 100° getrocknet, noch 1 Mol. Wasser, welches ohne Zersetzung

Mesoxalsäure.

nicht entweicht. *Mesoxals. Baryt*, $2\,C_3Ba_2O_5 + 3\,H_2O$, bildet unter dem Mikroscop deutlich erkennbare, feste prismatische Krystalle die in kaltem Wasser fast unlöslich und auch in heifsem nur wenig löslich sind. Das durch Fällung der freien Säure mit essigs. Baryt erhaltene Barytsalz ist anfangs amorph und geht durch Stehen in ein krystallinisches Pulver ohne erkennbare Form über. Bei 170 bis 180° wird es gelb und, unter Zersetzung, wasserfrei. *Mesoxals. Blei*, $C_3Pb_2O_5 + 2\,PbHO$, ist fast ganz unlöslich in Wasser und eignet sich defshalb zur Gewinnung der Mesoxalsäure aus sehr verdünnten Mutterlaugen. Oberhalb 120° verliert es etwas Wasser. *Mesoxals. Silber*, $C_3Ag_2O_5 + H_2O$, wird beim Vermischen eines neutralen mesoxals. Salzes mit salpeters. Silber als amorpher, bald in gelbliche, mikroscopische Nadeln übergehender Niederschlag erhalten. Mit reinem Wasser gekocht zerfällt es in Kohlensäure, Oxalsäure und metallisches Silber, welche Zersetzung zur Erkennung der Mesoxalsäure sich eignet. *Mesoxals. Natron*, $C_3Na_2O_5 + H_2O$, krystallisirt aus der mit essigs. Natron versetzten concentrirten Lösung der Säure auf Zusatz von Alkohol in feinen, leicht in Wasser löslichen Blättchen. *Mesoxals. Ammoniak*, $C_3(NH_4)_2O_5$, scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Säure mit Ammoniak in körnigen Krystallen ab, welche, wie auch die wässerige Lösung, an der Luft roth werden. Das in analoger Weise dargestellte Kalisalz ist anfangs ölartig und erstarrt zu feinen Nadeln; das Kupfersalz ist ein amorpher blauer Niederschlag. *Mesoxals. Aethyl*, $C_3(C_2H_5)O_5 + H_2O$ (?), bildet sich bei der Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl und Alkohol als gelbliches, nicht flüchtiges Oel, welches sich unter Bildung von Mesoxalsäure leicht in Wasser löst; mit Ammoniak erzeugt es ein krystallisirbares, an der Luft sich röthendes Amid. — Behandelt man eine verdünnte wässerige Lösung von Mesoxalsäure, zuletzt bei 80 bis 90°, mit Natriumamalgam, so entsteht das Natronsalz einer Säure, welche alle Eigenschaften der von Des-

saignes aus der Nitroweinsäure erhaltenen Tartronsäure zeigt. Die Lösung wird (mit Essigsäure neutralisirt) durch essigs. Blei und -Baryt, (mit Salpetersäure neutralisirt) durch salpeters. Silberoxyd, -Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorid gefällt. Das anfangs flockige, dann körnige, in heifsem Wasser lösliche Silbersalz entspricht der Formel $C_3H_2Ag_2O_5$. Die Fällung mit Quecksilberchlorid verwandelt sich nach einiger Zeit in feine glänzende Blättchen. — Die Bildung der Mesoxalsäure aus Alloxan drückt Deichsel (analog wie Baeyer die der Malonsäure aus Barbitursäure) durch nachstehende Gleichung aus :

$$\underset{\text{Alloxan}}{N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right.} + 2\,H_2O = \underset{\text{Harnstoff}}{N_2\left\{\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Mesoxalsäure}}{\left.\begin{matrix}C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2}.$$

Die wahre Formel der Mesoxalsäure ($C_3H_2O_5$ oder $C_3H_4O_6$) bleibt indefs noch endgültig festzustellen.

Parabansäure.

Harnstoff und Oxaläther zerfallen bei mehrstündigem Erhitzen in einer geschlossenen Glasröhre auf 135 bis 170°, nach einem von Hlasiwetz (1) mitgetheilten Versuch von A. Grabowski, unter Bildung von Oxamid, allophans. Aethyl und Alkohol :

$$\underset{\text{Harnstoff}}{2\,CH_4N_2O} + \underset{\text{Oxaläther}}{C_6H_{10}O_4} = \underset{\text{Oxamid}}{C_2H_4N_2O_2} + \underset{\text{Allophans. Aethyl}}{C_4H_8N_2O_3} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O}.$$

Parabansäure bildet sich dabei nicht, was gegen die für dieselbe aufgestellte Formel $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\CO\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ spricht.

Thionursäure.

Thionurs. Ammoniak zerfällt, nach C. Finck (2), bei längerem Erhitzen auf 200° der Hauptmasse nach in schwefels. Ammoniak und in einen schwerlöslichen Körper, das *Xanthinin*, $C_4H_3N_3O_2$ (3).

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 115; J. pr. Chem. XCIV, 57; Instit. 1865, 192. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 298; Chem. Centr. 1865, 204. — (3) Neben Xanthinin entstehen in geringer Menge zwei in Wasser lösliche Körper; ein in harten Krusten krystallisirendes gelbes Ammoniaksalz und eine aus der Lösung in Kali beim Uebersättigen mit Essigsäure in blätterigen Krystallen sich abscheidende Substanz.

Thionursäure.

Thionurs. Ammoniak		Schwefels. Ammoniak		Xanthinin
$C_4H_3(NH_4)_2N_3SO_6$	=	$S(NH_4)_2O_4$	+	$C_4H_3N_3O_2$.

Kocht man die anfangs roth, dann gelb gewordene Masse mit Wasser, so bleibt das Xanthinin als ein gelbes Pulver zurück, welches durch Auflösen in Alkalien, Fällung mit Säuren und Behandlung mit starker Salpetersäure gereinigt wird. Es löst sich in 4000 Th. siedenden und etwa 40000 Th. kalten Wassers zu einer hellblau schillernden Flüssigkeit, welche durch Quecksilberchlorid weifs, durch salpeters. Silber gelb gefällt wird. In concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure löst es sich kaum reichlicher als in Wasser und scheidet sich daraus in krystallinischen Blättchen ab; aus der durch etwas Salpetersäure entfärbten Lösung in concentrirter Schwefelsäure setzt sich eine Schwefelsäureverbindung in blätterigen Krystallen ab, die durch Wasser unter Abscheidung von weifsem, pulverigem Xanthinin zersetzt wird. Beim Eintröpfeln der verdünnten ammoniakalischen Lösung des Xanthinins in überschüssiges salpeters. Silber bildet sich eine gelbe, voluminöse, in Ammoniak und Wasser unlösliche Silberverbindung, $C_4H_3N_3O_2$, Ag_2O. — Bei anhaltendem Kochen von Alloxan oder Alloxantin mit sehr verdünnter Schwefelsäure entsteht, nach einer weiteren Angabe von Finck, viel saures hydurils. Ammoniak; mit concentrirterer Säure erhält man (neben Dialursäure) ein schwerlösliches Ammoniaksalz, das sich vom hydurils. Ammoniak darin unterscheidet, dafs es mit Eisenoxydsalzen keine grüne Farbe hervorbringt. Erwärmt man endlich eine Lösung von Alloxantin in 3 bis 4 Th. concentrirter Schwefelsäure, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, so scheidet sich beim Vermischen der gebildeten gelben Lösung mit dem gleichen Vol. Wasser ein (etwa 60 pC. des Alloxantins betragendes) schwerlösliches Pulver ab, welches beim Kochen mit Wasser in auskrystallisirende Barbitursäure und in gelöst bleibende Parabansäure zerfällt. Bei einem anderen Versuche wurde, statt der Barbitursäure, Hydurilsäure erhalten.

Glycolursäure.

Versetzt man, nach H. Rheineck (1), eine durch Schwefelsäure schwach sauer erhaltene Lösung von Allantoïn in 30 Th. heifsem Wasser nach und nach mit Natriumamalgam (höchstens 1 pC. Natrium enthaltend), so scheidet sich beim Erkalten ein, *Glycoluril* genannter, Körper von der Formel $C_4H_6N_4O_2$ in octaëdrischen Krystallen oder spiefsförmigen Nadeln ab. Neben dem Glycoluril bildet sich secundär Harnstoff und Allantursäure. Das Glycoluril ist in Wasser weit schwerer löslich als das Allantoïn, es löst sich etwas leichter in heifsem wässerigem Ammoniak, ohne sich damit zu verbinden; es wird durch Jodwasserstoffsäure nicht verändert, löst sich in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt. *Glycolurilsilber*, $C_4H_4Ag_2N_4O_2$, bildet sich beim Vermischen der heifsen wässerigen Lösung des Glycolurils mit salpeters. Silber und Ammoniak als strohgelber flockiger Niederschlag, der beim Erhitzen schwach verpufft. Erwärmt man das Glycoluril mit Barytwasser, bis das erstere zersetzt ist, so entsteht, neben Kohlensäure und Ammoniak, das nicht krystallisirbare Barytsalz einer neuen Säure, der *Glycolursäure*, $C_3H_6N_2O_3$. Sie bildet, aus dem Barytsalz mittelst Schwefelsäure abgeschieden, farblose glasglänzende Krystalle, welche stark sauer schmecken und sich in Wasser, aber nicht in Weingeist lösen. Das Kalisalz, $C_3H_5KN_2O_3$, bildet grofse rhombische Säulen; das Natronsalz krystallisirt beim Schichten der wässerigen Lösung mit Weingeist in concentrisch gruppirten Nadeln; das Ammoniaksalz, $C_3H_5(NH_4)N_2O_3$, ist ebenfalls krystallisirbar und verliert beim Eindampfen und Trocknen das Ammoniak. Das Silbersalz, $C_3H_5AgN_2O_3$, entsteht beim Auflösen von Silberoxyd in der wässerigen Säure, oder beim Vermischen eines nicht zu verdünnten

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 219; vorl. Anzeige : Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 119; Chem. Centr. 1864, 961; 1865, 487; Bull. soc. chim. [2] III, 304.

Glycolursäure.

glycolurs. Salzes mit salpeters. Silber und bildet perlmutterglänzende Blättchen. Durch Zink-, Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze werden die glycolurs. Salze nicht gefällt; Bleioxydhydrat löst sich in der Säure zu einer alkalischen, nicht krystallisirbaren Flüssigkeit, aus welcher durch Ammoniak ein flockiges basisches Salz gefällt wird; Quecksilberchlorid giebt einen gallertartigen, salpeters. Quecksilberoxyd einen krystallinischen Niederschlag. Die Bildung des Glycolurils und der Glycolursäure entspricht den Gleichungen :

$$\underset{\text{Allantoïn}}{C_4H_6N_4\Theta_3} - \Theta = \underset{\text{Glycoluril}}{C_4H_6N_4\Theta_2}$$

$$\underset{\text{Glycoluril}}{C_4H_6N_4\Theta_2} + 2\,H_2\Theta = \underset{\text{Glycolursäure}}{C_3H_6N_2\Theta_3} + \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2\Theta}.$$

Für Oxalursäure, Allantursäure, Glycolursäure und Glycoluril stellt Rheineck folgende Formeln auf :

$$\underset{\text{Oxalursäure}}{\left.\begin{matrix} C\Theta \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2 \atop \left.\begin{matrix} C_2\Theta_2 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta} \qquad \underset{\text{Allantursäure}}{\left.\begin{matrix} C\Theta \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2 \atop \left.\begin{matrix} C_2\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta} \qquad \underset{\text{Glycolursäure}}{\left.\begin{matrix} C\Theta \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2 \atop \left.\begin{matrix} C_2H_2\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta} \qquad \underset{\text{Glycoluril}}{\left.\begin{matrix} CN \\ H \\ C_2H_2\Theta \\ H_2 \\ C\Theta \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \\ N_2 \end{matrix}}$$

Die Glycolursäure ist wahrscheinlich mit Baeyer's Hydantoïnsäure identisch.

Harnstoff.

Harnstoff löst sich, nach A. Baeyer (1), bei 150 bis 160° in Phenylalkohol ohne Gasentwickelung zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer von phenyls. Ammoniak durchtränkten Masse von *Biuret* erstarrt. Letzteres läßt sich aus dem Product durch Waschen mit Aether, Kochen der wässerigen Lösung mit Bleioxydhydrat und Verdampfen der vom Blei befreiten Flüssigkeit in beträchtlicher Menge erhalten. Der Harnstoff zerfällt demnach mit Phenylalkohol gerade so, wie beim Erhitzen für sich. Erhitzt man Harnstoff mit 3 Th. Anilin auf 150 bis

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 251.

170°, so entsteht unter reichlicher Ammoniakentwickelung nach der Gleichung :

$$CN_2H_4O + 2[(C_6H_5)H_2N] = CN_2(C_6H_5)_2H_2O + 2NH_3$$

Diphenylharnstoff, der durch Umkrystallisiren aus Weingeist in farblosen Nadeln erhalten wird. Diese Bildung des Diphenylharnstoffs ist der des Triphenylrosanilins aus Rosanilin und Anilin (1) analog.

Cystin.

K. Grote (2) bestätigt durch eine Analyse die von L. Gmelin (3) für das Cystin angenommene Formel $C_6H_7NS_2O_4$.

Cantharidin.

Mortreux (4) empfiehlt zur Darstellung des Cantharidins, die gepulverten Canthariden mit Chloroform (oder auch Aether) zu extrahiren und den verdampften Auszug mit Schwefelkohlenstoff zu behandeln, welcher unter Rücklassung von fast reinem, aus Alkohol umzukrystallisirendem Cantharidin das beigemengte Fett löst. Bei Anwendung eines geeigneten Deplacirungsapparats läßt sich dieses Verfahren auch zur Bestimmung des Cantharidins anwenden. Die Canthariden enthalten nach den Versuchen von Mortreux im Durchschnitt $^1/_2$ pC. dieses Körpers.

Thierchemie. Gewichtsverhältniß der Theile des menschlichen Körpers.

E. Bischoff (5) ermittelte das Verhältniß des Gewichts der einzelnen Theile und Organe des menschlichen Körpers bei verschiedenem Geschlecht und Alter zum Gesammtgewicht, sowie auch den Wassergehalt. Bezüglich der Ergebnisse müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

(1) Jahresber. f. 1863, 417. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 206; Chem. Centr. 1864, 639; J. pr. Chem. XCII, 440; J. pharm. [3] XLVI, 75; Bull. soc. chim. [2] II, 463. — (3) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., V, 133. — (4) J. pharm. [3] XLVI, 33; Chem. News X, 212. — (5) Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXXIII, 154; Zeitschr. anal. Chem. III, 250.

Respiration.

Fr. Holmgren (1) folgert aus von Ihm angestellten Untersuchungen über den Mechanismus des Gasaustausches bei der Respiration, daſs die Kraft, mit welcher die Kohlensäure aus dem venösen Herzblute abdunstet, nicht hinreiche, um die Spannung desselben Gases in der Lunge zu erzeugen, und daſs somit in letzterer ein ihr eigenthümlicher Vorgang stattfinde, wodurch die mit geringer Spannung anlangende Kohlensäure des Blutes plötzlich mit einem vorübergehenden, aber beträchtlichen Expansionsbestreben begabt wird. Aus weiteren Versuchen scheint sich die Spannung, welche die Kohlensäure in der Lunge annimmt, dadurch zu erklären, daſs die Verdunstungskraft der Blutkohlensäure durch Schütteln des Bluts mit Sauerstoff erhöht wird, oder daſs vielmehr der Sauerstoff die Kohlensäure verdrängt.

W. Preyer (2) hat durch eine Reihe von Versuchen, welche sich denen von Holmgren anschlieſsen, die Frage zu entscheiden gesucht, welchen Antheil die gebundene Kohlensäure bei der Lungen- und Gewebeathmung habe. Er fand, daſs das venöse (an gebundener Kohlensäure reichere) Blut durch Schütteln mit sauerstoffhaltiger Luft wie auch schon durch längeres Stehen bei 0° (in letzterem Fall jedoch nur allmälig, bei der Behandlung mit Sauerstoff sogleich) so viel von seiner gebundenen Kohlensäure verliert, daſs die zurückbleibende Menge annähernd der des natürlichen arteriellen Bluts gleich ist und daſs somit kein Grund vorliegt, die Entbindung der Kohlensäure in der Lunge auf eine Gewebswirkung dieses Organs zurückzuführen. Preyer folgert weiter, sofern in reinem Serum die darin enthaltene gebundene Kohlensäure durch Sauerstoff allein nicht vermindert wird, daſs die Blutkörperchen einen, mit der Verminderung des Drucks so wie durch

(1) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 614. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 27; im Ausz. Instit. 1864, 80.

Respiration. Sauerstoffzutritt sich erhöhenden Einfluſs auf die Entwickelung der Kohlensäure haben müſsten.

Demarquay und Leconte (1) fanden, daſs Hunde längere Zeit in reinem Sauerstoff (30 bis 40 Liter) athmen können, ohne andere Erscheinung, als daſs die Thiere lebhafter und hungriger werden. Aus Wunden, welche sich an dem den Sauerstoff einathmenden Thier befinden, flieſst ein seröses Liquidum und später bedecken sie sich mit Petechien oder Ecchymosen. Dasselbe tritt ein, wenn der Sauerstoff durch die äuſsere Jugularvene in das Blut injicirt wird. Es lassen sich so (durch die Hohlvene unter der Leber oder die Pfortader) nahezu 2 Liter Sauerstoff einspritzen, ohne daſs der Tod des Thieres eintritt oder die Farbe des venösen Blutes sich ändert; nur die Unterleibsvenen schwellen an wie durch Anhäufung von Blutmasse. Bei Kaninchen, welche 14 bis 17 Stunden lang im Sauerstoff lebten, fand sich nach dem Tode das Muskelsystem stark angeschwollen und eigenthümlich rosenroth gefärbt; Venen- und Arteriensystem behielten dagegen die normale Farbe und in keinem auch noch so gefäſsreichen Organ war Entzündung zu bemerken.

Gase des Bluts. J. Sachs (2) hat an Nawrocki's (3) Beobachtungen sich anschlieſsende Untersuchungen mitgetheilt, über die Veränderungen, welche die Gase des Bluts beim Stehen des letzteren erleiden. Er fand, daſs der Sauerstoff aus dem Blut beim Stehen (nach 48 Stunden bis auf Spuren) verschwindet, indem eine gröſsere Menge (namentlich auch chemisch gebundener) Kohlensäure an seine Stelle tritt. Defibrinirtes Blut erleidet bezüglich der Zusammensetzung der darin enthaltenen Gase beim Stehen keine Veränderung.

(1) Compt. rend. LVIII, 196; Instit. 1864, 61; Bull. soc. chim. [2] I, 314; J. pharm. [3] XLV, 154. — (2) Aus dem Arch. f. Anat., Physiol. und wissensch. Med. 1863, 345 in Chem. Centr. 1864, 668. — (3) Jahresber. f. 1863, 640.

A. Estor und C. Saintpierre (1) fanden in dem rötheren venösen, einer stark entzündeten Stelle der hinteren Extremität eines Hundes entzogenen Blut 1,5 bis 2,5mal so viel Sauerstoff und auch mehr Kohlensäure, als in dem der nicht entzündeten Seite desselben Hundes entnommenen Blute. Sie folgern hieraus, dafs die rothe Farbe des entzündeten Gewebes durch das sauerstoffreichere und somit röthere venöse Blut bedingt sei.

Ammoniakausscheidung des Organismus.

L. Thiry (2) hatte im Blut und Harn durch Erhitzen im luftverdünnten Raum unter wiederholtem Zutretenlassen von atmosphärischer Luft, im Blutserum auch durch directen Zusatz des Nefsler'schen Reagens (3) und in der Exspirationsluft durch Hämatoxylinpapier einen geringen Gehalt von Ammoniak gefunden. Er glaubte hierdurch bewiesen zu haben, dafs ein Theil des Stickstoffs normal in der Form von Ammoniak aus dem Organismus austrete. Zabelin (4) ist bei der kritischen Prüfung und theilweisen Wiederholung von Thiry's Versuchen zu dem Ergebnifs gelangt, dafs Dessen Angaben auf Täuschungen beruhen, die in den angewandten Methoden ihren Grund haben. Er hält es für unzweifelhaft, dafs eine für die Beurtheilung der Processe im Thierkörper wesentliche Ammoniakausscheidung durch Haut und Lunge nicht stattfindet, und betrachtet es auch als unwahrscheinlich, dafs im normalen Harn Ammoniaksalze enthalten seien; das bei der Einwirkung von Alkalien in der Kälte entbundene Ammoniak (5) rührt nach Seiner Vermuthung von einem leicht zersetzbaren Harnbestandtheil her.

Stoffwechsel und Verdauung.

W. Marcet (6) kommt in Folge einer Reihe von

(1) Compt. rend. LVIII, 625; Bull. soc. chim. [2] II, 62. — (2) Zeitschr. f. rationelle Med. [3] XVII, 166 (1863). — (3) Jahresber. f. 1856, 410. — (4) In der S. 151 angef. Abhandl. — (5) Jahresber. f. 1850, 577; f. 1855, 740; f. 1861, 808. — (6) N. Arch. ph. nat. XXII, 119; Chem. Soc. J. [2] II, 405; im Ausz. Chem. News X, 283; Chem. Centr. 1865, 380.

Stoffwechsel und Verdauung.

Versuchen über den Durchgang des Albumins durch zarte thierische Membranen zu dem Schlufs, dafs die Wanderung dieser Substanz durch das Muskelgewebe als eine von der Porosität abhängige Erscheinung physikalischer Vertheilung und nicht als flüssige Diffusion zu betrachten sei.

Sczelkow (1) bestimmte (durch Wägung als Barytsalz) die Menge der flüchtigen Fettsäuren (Ameisen-, Essig- und Buttersäure) in den ruhenden Muskeln der einen hinteren Extremität eines Hundes zu 0,1076 bis 0,3445, im Mittel zu 0,2058 pC. Sofern die Muskeln der anderen hinteren Extremität nach der Tetanisirung nur 0,0487 bis 0,1867, im Mittel 0,1208 pC. der Barytverbindung ergaben, nimmt Sczelkow an, dafs bei der Tetanisirung das fehlende Gewicht (etwa die Hälfte) der flüchtigen Fettsäuren verschwunden sei.

D. Seegen (2) folgert aus von Ihm an Hunden „über den Einflufs des Glaubersalzes auf einige Factoren des Stoffwechsels“ angestellten Versuchen, dafs durch die Glaubersalzwirkung der Umsatz der stickstoffhaltigen Gewebselemente beträchtlich beschränkt und der Thierkörper an „Stickstoffatomen“, an Leim- und Eiweifsgeweben reicher werde. Dagegen finde während der Glaubersalzzufuhr für die stickstofffreien Körperelemente und insbesondere das Fettgewebe ein reichlicherer Umsatz statt. In einzelnen Fällen werde hierbei eine Ausscheidung von Kynurensäure beobachtet.

M. Perrin (3) gelangt durch eine Reihe von Versuchen über den Einflufs von mäfsigen Dosen alkoholischer Getränke auf die Ernährung zu der Ansicht, dafs dieselben, bei regelmäfsigem Genufs, die Menge der ausgeath-

(1) Arch. f. Anat. und Physiol. von Reichert und du Bois-Reymond 1864, 672. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 169; im Ausz. J. pr. Chem. XCI, 124. — (3) Compt. rend. LIX, 257; Instit. 1864, 241.

meten Kohlensäure beträchtlich (je nach dem Alkoholgehalt um 5 bis 22 pC.) vermindern und folglich auch die Oxydation im Blut und die Erzeugung der thierischen Wärme verlangsamen. — E. Baudot (1) betrachtet dagegen den Alkohol mit Liebig als ein Respirationsmittel, sofern derselbe im Organismus verschwinde und nur in gewissen Fällen im Harn spurweise nachgewiesen werden könne.

L. Corvisart (2) beobachtete, dafs der wässerige Auszug des frischen menschlichen Pancreas in hohem Grade verdauend wirkt. Coagulirtes Albumin (180 Grm.) löste sich gröfstentheils, bei 40° mit dem neutralen, schwach angesäuerten, oder alkalisch gemachten Auszug digerirt, innerhalb vier, Fibrin (80 Grm.) innerhalb einer Stunde, ohne dafs in der Flüssigkeit eine Andeutung von Fäulnifs zu bemerken war.

Blut.

G. Harley (3) hat Beobachtungen angestellt über das Verhalten des Bluts gegen eine Anzahl meist giftiger Stoffe (Schlangengift, Harnsäure, Zucker, Blausäure, Urara, Antiar, Strychnin, Brucin, Chinin, Morphin, Chloroform, Aether, Alkohol, Amylen, Quecksilberchlorid, Arsen, Brechweinstein und Zinkvitriol). Wir müssen bezüglich der Resultate (im Allgemeinen Beschleunigung oder auch Verzögerung der Oxydation oder Kohlensäurebildung) auf die Abhandlung verweisen.

Blutfarbstoff.

G. G. Stokes (4) hat, von den Beobachtungen Hoppe's (5) über das Spectrum des Blutfarbstoffs ausgehend, das optische Verhalten dieses Farbstoffs unter reducirenden und oxydirenden Einflüssen untersucht. Der wässerige Auszug des Blutkuchens oder auch das mit viel

(1) J. pharm. [3] XLV, 96 (vgl. auch XLV, 173). — (2) J. pharm. [3] XLVI, 62. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 157. — (4) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 355; Phil. Mag. [4] XXVIII, 391; Zeitschr. Chem. 1865, 43; Chem. Centr. 1865, 412; Zeitschr. anal. Chem. III, 432. — (5) Jahresber. f. 1862, 535.

Blutfarbstoff. Wasser verdünnte Blut ändert seine Farbe auf Zusatz einer mit Ammoniak oder kohlens. Natron übersättigten weinsäurehaltigen Lösung eines Eisenoxydulsalzes sogleich in ein dunkleres Purpurroth, und die beiden characteristischen Absorptionsstreifen sind dann durch einen einzigen, mehr in der Mitte von D und E liegenden und in den Umrissen weniger scharfen ersetzt. An der Luft, schneller noch beim Schütteln damit, nimmt die Lösung ihre ursprünglichen optischen Eigenschaften wieder an und verliert sie wieder bei erneutem Zusatz des Reductionsmittels. Läſst man die reducirte Lösung in einer theilweise damit angefüllten Proberöhre einige Zeit an der Luft stehen, so zeigt der obere (oxydirte) Theil zwei und der untere (nicht oxydirte) Theil einen Absorptionsstreifen, die gabelförmig in einander verlaufen. Statt des Eisenoxydulsalzes lassen sich mit wesentlich demselben Erfolg auch andere reducirend wirkende Substanzen (wie Zinnchlorür, Schwefelammonium) anwenden. Stokes bezeichnet den Blutfarbstoff als *Cruorin* und unterscheidet die oxydirte (sauerstoffreichere) Form als *Scharlach-Cruorin*, die reducirte als *Purpur-Cruorin*. Ueberläſst man die Blutlösung in einem ganz oder nur theilweise verschlossenen Gefäſs sich selbst, so wird sie ebenfalls dunkelroth und zeigt dann das Spectrum des Purpurcruorins, welches beim Schütteln mit Luft wieder in Scharlachcruorin übergeht. Versetzt man die Lösung des letzteren mit ganz wenig von der alkalischen Zinnoxydullösung, so tritt sogleich Reduction des Farbstoffs, beim Schütteln mit Luft wieder Oxydation und beim Stehen wieder Reduction ein, was darauf hindeutet, daſs das Purpurcruorin den freien Sauerstoff begieriger aufnimmt, als das Zinnoxydul, obgleich das letztere reducirend auf das Scharlachcruorin wirkt. — Durch Zusatz von etwas Essigsäure oder Weinsäure wird die Blutlösung braunroth und zeigt dann ein neues characteristisches System von Absorptionsstreifen, welches dem des Hämatins ähnlich ist und einem Zersetzungsproduct des

ursprünglichen Blutfarbstoffs durch Säuren angehört. — Eine alkalische Lösung von Hämatin zeigt auf Zusatz eines der oben genannten Reductionsmittel zwei deutliche Streifen, welche etwas entfernter von D liegen, als die des Scharlachcruorins und durch Schütteln mit Luft wieder in die des oxydirten (braunen) Hämatins übergehen. — Stokes vermuthet, in dem venösen Blut sei ein Theil des Cruorins als Purpurcruorin vorhanden; dasselbe verwandle sich in der Lunge durch Sauerstoffaufnahme in Scharlachcruorin und dieses übertrage den Sauerstoff auf die Blutbestandtheile.

Blutfarbstoff.

F. Hoppe-Seyler (1) hat Seine Untersuchung über den Blutfarbstoff (2) auch auf das chemische Verhalten ausgedehnt. Er bezeichnet denselben, zur Vermeidung von Verwechselungen, als *Hämatoglobulin* oder *Hämaglobin*. Im Blute vom Menschen, Hund, Rind, Schaf, Meerschweinchen, Ratte, Maulwurf, Maus, Igel, Gans, Taube, Huhn, Frosch, Natter, Schildkröte, also wahrscheinlich im Blut aller Wirbelthiere, existirt in den Blutkörperchen kein anderer Farbstoff als Hämaglobin, namentlich fehlt darin das (bis jetzt nicht rein erhaltene) Hämatin. Während die rothen Blutkörperchen des Menschen und vieler Säugethiere fast ausschliefslich nur Hämaglobin enthalten, finden sich in denen der Vögel und mehrerer Säugethiere, neben letzterem, noch wesentliche Mengen von Eiweifskörpern, nach deren Abscheidung erst das Blut krystallisirt werden kann. Die rothen, durch Salzlösungen isolirten Blutkörperchen vom Hunde krystallisiren bei Wasserzusatz bis auf den geringen (etwa 2 pC. der Flüssigkeit betragenden), im Wasser sich lösenden Theil des Farbstoffs. Durch Umkrystallisiren läfst sich das Hämaglobin, so lange es unzersetzt ist, rein erhalten. Es bleibt unverändert in

(1) Aus dem Arch. f. pathol. Anat. und Physiol. XXIX, 233, 597 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 341; Chem. Centr. 1864, 582. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 535.

Blutfarbstoff. schwach alkalischer Lösung, bei Anwesenheit von Eiweißkörpern oder bei 0°; bei gewöhnlicher Temperatur (besonders schnell in mit Kohlensäure gesättigter Lösung) oder beim Trocknen zerfällt es unter Bildung eines bräunlichen, unkrystallisirbaren, eine kräftige Absorption zwischen C und D zeigenden Körpers. In Berührung mit Alkalien oder Säuren spaltet sich das Hämaglobin in Hämatin und Globulin; durch einen großen Ueberschuß von Eisessig zerfällt es bei Anwesenheit von Chlormetallen in Globulin und in krystallisirendes Hämin. Letzteres (3,86 pC. des Hämaglobins betragend) ist eine Verbindung von Salzsäure mit Hämatin; es zerfällt durch Alkalien in Chlormetall und in Hämatin, welches durch Verdampfen der mit Ammoniak zersetzten Lösung und Behandlung des Rückstands mit Wasser rein erhalten werden kann. Concentrirte Schwefelsäure löst das Hämin unter Entwickelung von Salzsäure und durch Zusatz von Wasser wird nun ein dem Hämatin ähnlicher, aber eisenfreier, in Alkalien löslicher (und dann 4 Absorptionsstreifen in Roth, Gelb und Grau zeigender) Körper gefällt. — Das in niederer Temperatur unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisirte Hämaglobin ist nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter 0° ein hellziegelrothes, noch 3 bis 4 pC. Wasser enthaltendes Pulver, dessen wässerige Lösung durch Zusatz von Alkohol und Abkühlen wieder krystallisirt, sich mit Sauerstoff hellroth färbt und auch das unveränderte optische Verhalten des Hämaglobins zeigt, zum Beweis, daß der trockene Blutfarbstoff weniger leicht veränderlich ist als die Lösung. Auch das gelöste Hämaglobin verändert sich weniger rasch als die Eiweißkörper und man erhält eine von letzteren fast völlig befreite, aber nicht krystallisirende Lösung des Farbstoffs, wenn man mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünntes Blut im Wasserbad auf 73 bis 74° erwärmt, dann rasch auf zerstossenes Eis gießt und von dem coagulirten Eiweiß abfiltrirt. Die hellrothe Farbe des Hämaglobins ist durch einen geringen, mit dem

Blutfarbstoff.

Trocknen sich noch vermindernden Gehalt an lose gebundenem Sauerstoff bedingt. Ein dünner, 100 Grm. trockenes Hämaglobin enthaltender Krystallbrei entwickelte unter der Luftpumpe 63,6 CC., nach dem Abpressen zwischen Papier 58,4 CC. und nach dem Trocknen unter 0° 41,1 CC. Sauerstoff von 0° und 0,76 M. Druck. Diese Quantität ist unzureichend, um die in den Blutkörperchen des cirkulirenden Blutes absorbirten Sauerstoffmengen zu erklären, aber es ergiebt sich daraus, daſs die Aufnahme des chemisch gebundenen Sauerstoffs durch das Hämaglobin an den Wassergehalt geknüpft ist, in der Art, daſs die Absorption mit dem Sinken des letzteren abnimmt. Sehr schöne und auch haltbarere Krystalle des Hämaglobins erhält man aus mit Kohlenoxyd behandeltem Hunde- oder Gänseblut oder aus der Lösung der reinen Krystalle. Die mit Kohlenoxyd dargestellten Krystalle haben die Form des sauerstoffhaltigen Hämaglobins und die Farbe des mit Kohlenoxyd behandelten Bluts; auch entwickeln sie, im Vacuum erhitzt, etwas Kohlenoxydgas (auf 100 Grm. trockenes Hämaglobin etwa 13,4 CC.). Die Analyse des trockenen, beim Einäschern reines Eisenoxyd hinterlassenden Hämaglobins ergab als Durchschnittszahl mehrerer Analysen (bei denen jedoch der Schwefel nicht bestimmt wurde) und übereinstimmend mit C. Schmidt's (1) Analyse (nach Abzug der phosphors. Salze) :

C	H	N	Fe	S	O	
54,2	7,2	16,0	0,42	—	—	(Hoppe-Seyler)
54,2	7,2	16,8	0,48	0,67	20,2	(Schmidt).

Das, wie oben erwähnt, aus dem Hämaglobin durch Behandlung mit etwas Chlornatrium und Eisessig neben Globulin entstehende Hämin (salzs. Hämatin) enthält 3,47 bis 4,83 pC. Chlor; die Analyse des daraus dargestellten Hämatins führte zu Zahlen, welche der Formel $G_{48}H_{51}N_6Fe_3\Theta_9$

(1) A. Böttcher, über Blutkrystalle, Dorpat 1862.

entsprechen. Die daraus für das Hämin sich ableitende Formel $C_{48}H_{51}N_6Fe_3O_9$, HCl verlangt 3,64 pC. Chlor. Durch Vergleichung dieser Formel mit der von Städeler für das Bilirubin aufgestellten (vgl. S. 657) ergiebt sich die Beziehung :

$$\underset{\text{Hämatin}}{2\,C_{48}H_{51}N_6Fe_3O_9} + 3\,H_2O = \underset{\text{Bilirubin}}{6\,C_{16}H_{18}N_2O_3} + 3\,Fe_2O.$$

Stärkmehlartige Substanz der Leber.

R. M'Donnel (1) hat Seine Beobachtungen (2) über die Verbreitung des Amyloïds im thierischen Organismus fortgesetzt. Er bestätigt dafür die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, aber nicht die rechtsdrehende Wirkung auf polarisirtes Licht, sofern keine klare wirkliche Lösung dieses Körpers in Wasser zu erhalten ist. Das Amyloïd findet sich, wie schon früher angegeben, in dem Knorpelgewebe, in den Epithelialzellen der Haut, in den Horngebilden, Klauen, Hufen u. s. w., während der ersten Entwickelungsperiode des Fötus; in besonders grofser (oft 50 pC. der Trockensubstanz betragender) Menge aber in dem Gewebe der Lungen und freiwilligen Muskeln des Säugethier-Embryos, während es aus dem Herzmuskel zur Zeit der Geburt verschwindet. In der Leber tritt das Amyloïd erst, unter langsamer Zunahme der Menge, in einer späteren Entwickelungsperiode des Fötus auf. Das Horn eines jungen Hirsches oder Kalbs, sowie die Haarwurzeln der erwachsenen Thiere enthalten kein Amyloïd.

Galle.

A. Froehde (3) hat in einer vorläufigen Mittheilung Seine Ansicht über die Abstammung der Gallensäuren entwickelt. Er vermuthet, sofern bei der Behandlung von Choloïdinsäure mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure als flüchtiges Product Collinsäure, $C_{12}H_4O_4$ (neben Essigsäure und geringen Mengen flüchtiger Fettsäuren) entsteht, dafs das Radical der auch als Oxydationsproduct der Albuminate (4) auftretenden Collinsäure als gepaarte

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 317. — (2) Jahresber. f. 1863, 651. (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 464. — (4) Jahresber. f. 1860, 569.

Fettsäure in den Gallensäuren enthalten sei. Das *Cholacrol* Redtenbacher's hält Er für die (mit Wasser und Salpetersäure verbundene) Nitroverbindung des Aldehyds der Collinsäure. Die chemische Function der Leber (Zuckerbereitung und Gallenabsonderung) ist nach Froehde die Spaltung eines Albuminats, wahrscheinlich des Fibrins, als deren Hauptproducte Zucker, Gallensäuren, Sarkin, Xanthin, Leucin, Tyrosin und wahrscheinlich auch Cholesterin hervorgehen.

Gallenfarbstoffe.

G. Städeler (1) hat die Farbstoffe der Galle einer genaueren Untersuchung unterworfen. Zu ihrer Darstellung erschöpft man stark gefärbte und gepulverte Gallensteine mit Aether, heifsem Wasser, Chloroform und schliefslich mit verdünnter Salzsäure. Siedendes Chloroform entzieht nun dem braungrünen Rückstand einen braunen Farbstoff (Bilifuscin), neben einem Theil des Gallenroths (Bilirubins), während der hierbei ungelöst bleibende Theil an Weingeist den grünen Farbstoff (Biliprasin) und nun an heifses Chloroform auch den Rest des Bilirubins abgiebt. Zur annähernden Trennung des Bilifuscins und Bilirubins wird der Chloroformauszug verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, wobei der erstere Farbstoff, neben anderen Substanzen, in Lösung geht, während unreines Bilirubin zurückbleibt. Den in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform und verdünnten Säuren unlöslichen huminähnlichen Rückstand bezeichnet Städeler als *Bilihumin*. 1) *Bilirubin*. Dieses in den menschlichen Gallensteinen in vorwiegender Menge vorkommende Pigment wird durch wiederholtes Lösen in Chloroform, Verdunsten des Filtrats, Waschen des Rückstandes mit Aether und Weingeist, nochmaliges Lösen in Chloroform und Fällen der concentrirten Lösung mit Weingeist rein erhalten.

(1) Vierteljahrsschr. der naturforsch. Gesellsch. in Zürich VIII, 241; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 323; Bull. soc. chim. [2] IV, 57.

Gallenfarbstoffe.

Es bildet ein amorphes orangerothes oder krystallinisches dunkelrothes Pulver, dessen Analyse der Formel $C_{32}H_{18}N_2O_6$ entspricht. Es ist ganz unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether oder Weingeist, aber leicht löslich, namentlich im amorphen Zustande, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und (in der Wärme) auch in Terpentinöl oder fetten Oelen. Die Lösung in Chloroform (1) ist rein gelb bis orangeroth, die in heifsem Weingeist goldgelb. In alkalischen Flüssigkeiten löst sich das Bilirubin mit tief orangerother, bei starker Verdünnung gelber Farbe. Eine 15 Millim. dicke Schicht der alkalischen Lösung ist bei 15000 facher Verdünnung orangefarbig, bei 25000- bis 100000 facher rein gelb, welche Färbung in dickerer Schichte noch bei millionfacher Verdünnung wahrzunehmen ist. Selbst bei 30- bis 40000 facher Verdünnung färben die Lösungen die Haut noch deutlich gelb, woraus sich die, bei der Gelbsucht oft rasch eintretende, gelbe Färbung des Auges und der Haut erklärt. Im directen Sonnenlicht zersetzen sich die alkalischen Lösungen rasch und verlieren die Eigenschaft, durch Salzsäure gefällt zu werden. Die dunkelorangefarbige Lösung des Bilirubins in Natronlauge läfst, auf Zusatz eines Ueberschusses der letzteren, Bilirubinnatron in voluminösen bräunlichen Flocken fallen. Schüttelt man eine Lösung des Bilirubins in Chloroform mit ammoniakalischem oder natronhaltigem Wasser, so wird das Chloroform entfärbt, indem aller Farbstoff in die alkalische Lösung geht. *Bilirubinkalk*, $C_{32}H_{17}CaN_2O_6$, fällt beim Vermischen einer schwach ammoniakalischen Lösung des Farbstoffs mit Chlorcalcium in rostfarbenen, nach dem Trocknen dunkelgrünen, metallisch glänzenden Flocken nieder. Diese Kalkverbindung, aus der die mensch-

(1) In Zersetzung begriffenes Chloroform löst das Bilirubin mit grüner Farbe, wefshalb sich letzteres zur Prüfung des Chloroforms auf seine medicinische Anwendbarkeit eignet. Nicht überschüssiges Chlorwasser bewirkt ebenfalls die grüne Färbung.

Gallenfarbstoffe.

lichen Gallensteine zum gröfsten Theil bestehen, ist in Aether, Weingeist und Chloroform so gut wie unlöslich. Die in gleicher Weise dargestellten Baryt- und Bleiverbindungen verhalten sich ganz ähnlich; die Silberverbindung bildet bräunlich-violette, auch in der Siedehitze nicht reducirbare Flocken. Mit 20procentiger Salpetersäure verwandelt sich das Bilirubin erst beim Erwärmen in dunkelviolette, mit gelber Farbe sich lösende Harzflocken; concentrirte reine Salpetersäure bildet schon in der Kälte eine rothe, beim Erhitzen nur etwas heller werdende Lösung. Versetzt man, am besten alkalische und mit etwa dem gleichen Vol. Weingeist vermischte Lösungen des Bilirubins mit concentrirter, etwas rothe rauchende Säure enthaltender Salpetersäure, so geht die gelbe Farbe zuerst in grün, dann blau, violett, rubinroth und endlich in schmutzig gelb über. Wird nicht geschüttelt, so zeigen sich alle diese Farben gleichzeitig schichtenweise übereinander; die Grenze der Reaction tritt erst bei 70- bis 80000facher Verdünnung ein. Vermischt man eine nicht zu verdünnte, ammoniakalische Bilirubinlösung tropfenweise mit der Untersalpetersäure enthaltenden Säure, unter zeitweiligem annäherndem Neutralisiren mit Ammoniak, so bildet sich ein grüner, allmälig blauwerdender Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser an Weingeist ein grünes Pigment abgiebt, während ein tief schwarzblaues Pulver ungelöst bleibt. Vermischt man die gelbe Lösung des Bilirubins in Chloroform mit 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure, so färbt sie sich nach und nach rubinroth und dann, auf Zusatz von viel Weingeist, tief blau, oder auch, je nach dem früheren oder späteren Weingeistzusatz, grün oder roth. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst das Bilirubin mit bräunlicher, allmälig violettgrün werdender Farbe; Wasser scheidet dann dunkelgrüne, in Weingeist mit violetter Farbe lösliche Flocken ab. Rauchende Salzsäure erzeugt braune huminartige Körper. Natriumamalgam verwandelt die tiefrothbraune Farbe der alkalischen Lösung

Gallenfarbstoffe.

des Bilirubins in blafsgelb. 2) *Biliverdin.* Die Lösung des Bilirubins in überschüssiger Natronlauge färbt sich, beim anhaltenden Schütteln mit Luft, unter Aufnahme von Sauerstoff grün und giebt dann mit Salzsäure einen in Aether und Choroform unlöslichen, aber in Weingeist (unter Rücklassung von etwa unzersetztem Bilirubin) mit prachtvoll grüner Farbe löslichen Niederschlag. Salpetersäure färbt die grüne Lösung zuerst blau, dann violett, roth und schliefslich schmutziggelb. Dafs dieser grüne, schon von Heintz (1) analysirte Farbstoff nicht durch einfache Sauerstoffaufnahme aus dem Bilirubin entstehen kann, ergiebt sich daraus, dafs eine Lösung des Bilirubins in Natronlauge nach dem Kochen, auch bei völligem Abschlufs der Luft, beim Uebersättigen mit Salzsäure nicht mehr die orangefarbenen Flocken des unveränderten Bilirubins, sondern einen dunkelgrünen Niederschlag giebt, der alle Eigenschaften des Biliverdins hat. Von dieser Beobachtung ausgehend berechnet Städeler für das Biliverdin die, auch mit der Analyse besser übereinstimmende Formel $C_{32}H_{20}N_2O_{10}$, und seine Bildung durch Oxydation an der Luft entspräche dann der Gleichung I, die durch Kochen des Bilirubins mit Natron der Gleichung II, unter der Annahme, dafs in letzterem Fall noch ein zweiter Körper entstehe, der vielleicht mit dem Reductionsproduct durch Natriumamalgam identisch ist:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Bilirubin}}{C_{32}H_{18}N_2O_6} + 2\,HO + 2\,O = \underset{\text{Biliverdin}}{C_{32}H_{20}N_2O_{10}}$$

$$\text{II.}\quad 2\,\underset{\text{Bilirubin}}{C_{32}H_{18}N_2O_6} + 4\,HO = \underset{\text{Biliverdin}}{C_{32}H_{20}N_2O_{10}} + C_{32}H_{20}N_2O_6.$$

Für die aufgestellte Formel des Biliverdins spricht noch die Thatsache, dafs die grüne alkalische Lösung desselben allmälig dunkelbraun wird und dann mit Salzsäure einen Niederschlag giebt, dessen grüne weingeistige Lösung durch

(1) Jahresber. f. 1851, 606.

Gallenfarbstoffe.

Alkali wieder braun wird und mit Salpetersäure das Farbenspiel des unten erwähnten (von dem Biliverdin nur um die Elemente von 2 HO sich unterscheidenden) Biliprasins zeigt. Das Biliverdin findet sich nicht oder nur spurweise in den Gallensteinen. 3) *Bilifuscin.* Zur Darstellung dieses braunen Farbstoffs wird die oben erwähnte weingeistige Lösung zur Trockne verdunstet, der schwarzbraune Rückstand (zur Entfernung fetter Säuren) mit absolutem Aether und Chloroform behandelt und dann der hierbei ungelöst bleibende Theil in absolutem Weingeist gelöst. Die letztere Lösung hinterläfst das Bilifuscin als fast schwarze, glänzende spröde Masse von dunkelbraunem Pulver. Seine Analyse ergab die Formel $C_{32}H_{20}N_2O_8$, die sich von der des Bilirubins nur durch den Mehrgehalt von 2 HO unterscheidet. Das in den Gallensteinen nur in sehr geringer Menge enthaltene Bilifuscin verhält sich gegen Salpetersäure dem Bilirubin ähnlich; es ist fast unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, leicht löslich in Weingeist oder verdünnten Alkalien mit tief brauner Farbe; aus letzteren wird es durch Salzsäure in braunen Flocken gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium einen braunen Niederschlag; die Lösung in Natron zersetzt sich an der Luft ohne wesentliche Aenderung der Farbe. 4) *Biliprasin.* Die auf dem S. 657 angegebenen Wege gewonnene weingeistige Lösung des (in den Gallensteinen ebenfalls nur in geringer Menge vorhandenen) Biliprasins wird zur weiteren Reinigung des Farbstoffs verdampft, der gepulverte Rückstand mit Aether und Chloroform behandelt und dann in wenig kaltem Weingeist gelöst. Die tiefgrüne Lösung hinterläfst den reinen Farbstoff als glänzende, fast schwarze, spröde Kruste von grünlich-schwarzem Pulver, dessen Analyse der Formel $C_{32}H_{22}N_2O_{12}$ entspricht. Es ist unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, aber leicht löslich mit rein grüner Farbe in Weingeist. Diese Lösung unterscheidet sich von der des Biliverdins, dafs sie durch Ammoniak braun wird, und von der des Bilifuscins,

Gallenfarbstoffe.

dafs die braune Farbe durch Salzsäure wieder in grün übergeht. Mit Salpetersäure giebt die Lösung des Biliprasins ebenfalls eine schöne Pigmentreaction, bei der nur das Blau undeutlich ist. In reinen Alkalien, weniger in kohlensauren, löst sich das Biliprasin leicht auf; die stark verdünnten Lösungen haben die Farbe des braunen icterischen Harns und werden, wie dieser, beim Ansäuren wieder grün. 5) *Bilihumin.* Es findet sich in ansehnlicher Menge in den Gallensteinen, bildet, wie schon oben erwähnt, den in Aether, Wasser, verdünnten Säuren, Chloroform und Weingeist unlöslichen Rückstand derselben und tritt als schliefsliches Zersetzungsproduct der sämmtlichen Gallenfarbstoffe auf, wenn dieselben in natronhaltiger Lösung der Luft ausgesetzt werden. Es ist bis jetzt nicht in reinem Zustande dargestellt. — Städeler zeigt ferner noch, durch eine Vergleichung des aus menschlicher Galle durch Behandlung mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzol abgeschiedenen krystallisirten Bilirubins mit dem von Robin (1) analysirten Hämatoïdin, dafs kein genügender Grund vorliegt, um beide allerdings nahe verwandte Körper für identisch zu halten. Aufser den beschriebenen Gallenpigmenten kommen noch andere vor, die mit Salpetersäure eine Farbenreaction geben. So der oben erwähnte, aus Bilirubin durch zersetztes Chloroform entstehende, in Aether unlösliche, dann der von Scherer (2) aus icterischem Harn abgeschiedene, in Aether lösliche grüne Farbstoff. Einen dritten grünen, in Aether schwer löslichen, stickstoffreicheren Farbstoff fand Städeler in einem Gallenstein. Bezüglich der früher (3) schon beschriebenen Bildung von Gallenfarbstoffen durch Zersetzung von Gallensäuren mit concentrirter Schwefelsäure giebt Städeler jetzt an, dafs auch die stickstofffreie Cholsäure in gleicher Weise wie die Glycocholsäure oder Taurochol-

(1) Jahresber. f. 1855, 788; vgl. auch Jahresber. f. 1860, 577. — (2) Berzelius' Jahresber. XXVI, 845. — (3) Jahresber. f. 1856, 710.

Gallenfarbstoffe.

säure in Farbstoffe übergehe und dafs demnach eine Umwandlung der Gallensäuren in die wirklichen Gallenfarbstoffe in der Blutbahn nicht mehr anzunehmen sei. Von der Thatsache ausgehend, dafs bei eintretendem Icterus die Herzthätigkeit sich bedeutend zu vermindern pflegt, und gestützt auf Versuche von Röhrig (1), durch welche nachgewiesen wird, dafs solche Störungen allein den Gallensäuren zuzuschreiben sind, hält Städeler es für wahrscheinlich, dafs die Pigmentbildung, nach Einführung von Gallensäuren in das Blut, von diesen Kreislaufsstörungen abhängig sei.

R. L. Maly (2) hat gezeigt, dafs der nach Brücke's (3) Verfahren aus Menschengalle (4) mittelst Chloroform dargestellte krystallisirte rothgelbe Farbstoff (das Cholepyrrhin oder Biliphäïn) sich wie ein Amid des Biliverdins verhält. Alkoholische oder wässerige Kalilösung entwickelt aus dem Cholepyrrhin schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak, indem die Flüssigkeit zuerst roth, dann grüngelb wird. Barytwasser oder Kalkmilch entwickelt damit erst beim Sieden Ammoniak, unter Abscheidung einer grünen Baryt- oder Kalk-Verbindung. Erhitzt man eine gesättigte Lösung des Cholepyrrhins in Chloroform mit $^1/_2$ Vol. Eisessig 8 bis 12 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so bildet sich eine dunkelgrüne Lösung, welche an Wasser (neben dem Ueberschufs der Essigsäure) essigs. Ammoniak abgiebt, während das Chloroform beim Verdunsten einen schwarzgrünen Rückstand von reinem Biliverdin zurückläfst. Salzsäure oder Weinsäure bewirken dieselbe Spal-

(1) Ueber den Einflufs der Galle auf die Herzthätigkeit; Inaugural-Dissertation, Leipzig 1863. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 496; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 127; Chem. Centr. 1865, 75; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 656; Zeitschr anal. Chem. III, 520; Instit. 1864, 391; Bull. soc. chim. [2] IV, 158. — (3) Jahresber. f. 1859, 607. — (4) Die grüne Ochsengalle oder Schafgalle enthält zu wenig Cholepyrrhin und die dunkelgelbe Schweinegalle tritt an Chloroform ebenfalls nur geringe Mengen ab.

tung, nur weniger vollständig. Die weingeistige Lösung des so erhaltenen Biliverdins wird unter Abscheidung des letzteren durch Wasser gefällt; Salpetersäure erzeugt damit die Reaction des Gallenfarbstoffs; Kalilauge färbt die Lösung saftgrün, später gelb und auch die Ammoniak- oder Natronverbindung des Biliverdins ist mit grüner Farbe löslich, wärend Kalk, Baryt, sowie Bleizucker unlösliche, dunkelgrüne Niederschläge, salpeters. Silber aber dunkelbraune Färbung erzeugen. — Erwärmt man eine mit Ammoniakgas gesättigte Lösung von Biliverdin in Chloroform auf 120 bis 130°, so bleibt nach der Verflüchtigung des letzteren ein braungelber Rückstand, der im Wesentlichen aus Cholepyrrhin besteht und aus Chloroform in den ursprünglichen Krystallen wieder erhalten werden kann.

Harn.

E. Morin (1) hat die im menschlichen Harn enthaltenen Gase bestimmt. Sie bestehen, wie die des Bluts, aus Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff, deren Verhältnifs je nach der gröfseren oder geringeren Intensität der Respiration wechselt. Im Mittel mehrerer Versuche enthält 1 Liter Harn an diesen Gasen in Cubikcentimetern:

	Kohlensäure	Sauerstoff	Stickstoff
Harn nach Ruhe	11,877	0,493	7,494
Harn nach Bewegung	22,880	0,466	8,214.

W. Marcet (2) kündigt die Existenz einer neuen amorphen (aber colloïdalen) stickstofffreien Säure im normalen menschlichen Harn an. Man erhält diese Säure durch Verdampfen des Harns mit Thierkohle und Dialysiren des mit Barytwasser gefällten Filtrats während 24 Stunden. Die dialysirte und nochmals verdampfte Flüssigkeit wird mit Bleiessig gefällt, der gut ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die erhaltene Lösung mit Thierkohle, dann (zur Entfernung von

(1) J. pharm. [3] XLV, 396; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 416. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 314; Chem. News X, 14; N. Arch. ph. nat. XX, 346.

Harn.

etwas Salzsäure) mit kohlens. Silber behandelt, und schliefslich, nach der Fällung des Silberüberschusses mit Schwefelwasserstoff, nochmals mit Bleiessig gefällt. Durch Zersetzung dieses Bleisalzes erhält man eine stark sauer und etwas adstringirend schmeckende Flüssigkeit, welche zu einem hygroscopischen, leicht in Wasser aber kaum in Alkohol oder Aether löslichen Syrup eintrocknet. Die Säure ist optisch-inactiv und fällt, wie Essigsäure, Caseïn, aber nicht Albumin. Die neutralen Salze sind sämmtlich in Wasser löslich; das mit basisch-essigs. Blei erhaltene unlösliche (und nach Marcet's Ansicht 2 Aeq. Säure enthaltende) Bleisalz ergab bei der Analyse 66,3 pC. Bleioxyd; das in Wasser lösliche Barytsalz enthielt 72,2 pC. Baryt. Die concentrirte Lösung der Salze wird durch Bleiessig (löslich im Ueberschufs), durch salpeters. Silberoxyd, -Quecksilberoxydul und Gerbsäure reichlich gefällt.

H. Huppert (1) fand, wie vor Ihm Folwarczny (2), Neukomm (3) und Schultzen (4), in dem Harn Icterischer stets kleine Mengen von Hippursäure, im Widerspruch mit der Angabe von Kühne (5), wonach der icterische Harn, selbst nach der Verabreichung von Benzoësäure, frei von Hippursäure sein soll.

M. Friedländer (6) folgert aus einer Reihe von Ihm ausführlich beschriebener Versuche, dafs der normale Harn, im Widerspruch mit den Angaben von Brücke (7) und anderen Forschern, keinen Zucker enthalte. Die Beobachtungen, welche nach Friedländer für das Nichtvorhandensein des Zuckers im Harn sprechen, sind im Wesentlichen folgende: Traubenzucker verliert in einer Lösung von Jod in Jodkalium (aber nicht in alkoholischer

(1) Archiv f. Heilkunde V, 93. — (2) Zeitschr. der Gesellsch. d. Aerzte in Wien, N. F. II, 15. — (3) Frerich's Klinik der Leberkrankheiten II, 587. — (4) Archiv f. Anatomie 1863, 204. — (5) Virchow's Archiv XIV, 310; vgl. auch Jahresber. f. 1859, 638. — (6) Archiv f. Heilkunde VI, 97. — (7) Jahresber. f. 1858, 570.

Harn. Jodlösung) die Fähigkeit, bei Gegenwart von Alkali Kupferoxyd zu reduciren oder Wismuthoxyd zu schwärzen. Behandelt man dagegen eine Lösung von Zucker (auch längere Zeit) mit Chlor, so zeigt dieselbe stets noch die reducirende Eigenschaft den genannten Oxyden gegenüber. Milchzucker wird weder durch eine Lösung von Jod in Jodkalium, noch durch Chlor verändert. Der Harn wird beim Einleiten von Chlor, unter Bildung eines amorphen Niederschlags und häufig auch eines scharf riechenden Oels, in eine hellgelbe, saure Flüssigkeit verwandelt, welche zwar in vielen Fällen (und auch nach der Behandlung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium) Kupferoxyd reducirt, niemals aber wie der Zucker Wismuthoxyd schwärzt. Der reducirend wirkende Körper ist nach Friedländer kein Zersetzungsproduct eines bekannten Bestandtheils des Harns durch Chlor, vielleicht aber identisch mit der nach Brücke's Verfahren durch alkoholische Kalilösung oder durch Bleiessig und Ammoniak fällbaren Substanz.

Bérenger-Feroud (1) beobachtete bei einem reichlich und ausschliefslich mit Fleischnahrung gefütterten Affen das Eintreten der Zuckerharnruhr. — O. Schultzen (2) wies in dem Harn eines Individuums, welches etwa 1 Gran Strychnin, und in dem eines anderen, welches Salpetersäure (als verdünntes Königswasser) genommen hatte, die genannten Substanzen nach.

Schönbein (3) ist es gelungen, im frischen menschlichen Harn einen kleinen, der Menge nach wechselnden Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen. Er schliefst aus dieser Thatsache, dafs auch den im Organismus stattfindenden Oxydationsprocessen dieselbe Spaltung des ge-

(1) J. pharm. [3] XLVI, 65. — (2) Archiv f. Anatomie und Physiologie von Reichert und du Bois-Reymond 1864, 498, 500. — (3) J. pr. Chem. XCII, 168; Zeitschr. anal. Chem. III, 245; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] III, 147; J. pharm. [3] XLVI, 318.

wöhnlichen Sauerstoffs vorhergehe, welche Er für die Oxydation aufserhalb des Organismus als normal betrachtet.

Ueber das eigenthümliche, von Pettenkofer (1) und anderen Forschern beobachtete Verhalten des Harns zu Jod hat Schönbein (2) Folgendes mitgetheilt. 1 Vol. frischer sauer reagirender Harn giebt mit 4 Vol. rothbraunem Jodwasser eine Mischung, welche nach einigen Minuten Stärkekleister nicht mehr direct, sondern nur nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bläut, und welche im Laufe eines Tages den Jodgehalt von weiteren 10 Vol. Jodwasser bindet. In der Wärme findet diese Aufnahme von Jod schneller statt, als in der Kälte, sie tritt ungleich langsamer ein, wenn man dem Harn kleine Mengen einer Mineralsäure zusetzt; auch ist der Betrag derselben geringer für Harn, welcher durch Kohle entfärbt wurde. Schönbein leitet dieselbe hiernach zum Theil vom Farbstoff des Harns, zum Theil von dessen Gehalt an Harnsäure und sauren harnsauren Salzen der Alkalien ab. Die letzteren entfärben Jodlösung schneller als dies die freie Harnsäure thut, und zwar, wie es scheint, unter gleichzeitiger Bildung von Jodmetall und jodsaurem Salz, sofern auf Zusatz einer Säure zur entfärbten Mischung wieder Jod abgeschieden wird. Harn, der mit Ozon so lange behandelt wurde, bis er dasselbe nicht weiter zerstört, bindet kein Jod mehr. Wird solcher ozonisirte Harn mit amalgamirten Zinkspähnen geschüttelt, so zeigt er einen Gehalt an salpetriger Säure, was Schönbein als Beweis für die Anwesenheit salpeters. Salze im frischen Harn betrachtet.

Frischer Harn entfärbt sich nach Schönbein's (3) Beobachtung beim Schütteln mit etwa dem doppelten Gewicht amalgamirter Zinkspähne und mit atmosphärischer

(1) Sitzungsber. der. k. bair. Academie 1861, I, 571. — (2) J. pr. Chem. XCII, 152; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. III, 241; Bull. soc. chim. [2] III, 146; J. pharm. [3] XLVI, 386. — (3) J. pr. Chem. XCII, 164; XCIII, 467; Zeitschr. anal. Chem. III, 243.

Harn.

Luft unter Entwickelung einer flüchtigen übelriechenden Substanz; er bindet alsdann weniger Jod als vor dieser Behandlung. Jene flüchtige Substanz kann in gröfserer Menge aus durch Verdampfen concentrirtem Harn erhalten werden; sie zeigt, sofern sie durch Alkalien gebunden wird, das Verhalten einer Säure und tritt defshalb reichlicher auf, wenn der Harn vorläufig mit einer Säure versetzt war; mit Alkali übersättigter Harn, der mit Zink geschüttelt wurde, giebt dieselbe erst nach dem Ansäuern aus. Auf viele Metallsalze wirkt sie wie Schwefelwasserstoff; durch Ozon wie durch Oxydationsmittel überhaupt wird sie sogleich zersetzt. Nach Schönbein's Vermuthung ist diese Substanz schwefelhaltig; mit den schwefels. Salzen des Harns steht jedoch ihre Bildung in keinem Zusammenhang, da sie nach dem Ausfällen der Schwefelsäure in gleicher Weise erhalten wird. — Auch der urinöse Geruch des zersetzten Harns rührt nach Schönbein nur zum Theil von Ammoniak, zum Theil von einer flüchtigen Substanz her, welche mit der angeführten schwefelhaltigen wahrscheinlich identisch ist.

Harngährung.

Schönbein (1) hat ferner folgende, auf die Erscheinungen und Ursachen der s. g. Harngährung bezügliche Beobachtungen mitgetheilt. Frischer menschlicher Harn, der bei einer Temperatur von 6 bis 10° sich selbst überlassen bleibt, trübt sich nach wenigen Tagen in seiner ganzen Masse und zeigt alsdann einen Gehalt an salpetriger Säure, welcher beim längeren Stehen zuerst zunimmt, später aber wieder verschwindet; der normale Gehalt des Harns an Wasserstoffsuperoxyd (vgl. S. 666) ist mit dem Eintritt der Trübung nicht mehr nachweisbar (2).

(1) J. pr. Chem. XCII, 156; XCIII, 463; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. III, 242; J. pharm. [3] XLVI, 387; Bull. soc. chim. [2] III, 68; die auf Fluorescenz bezügliche Beobachtung auch Instit. 1864, 399; Bull. soc. chim. [3] III, 147. — (2) Schönbein beobachtete an Harn, der bis zur Zerstörung der Nitrite der Luft ausgesetzt blieb und bereits

Harngährung.

In etwas höherer Temperatur (16 bis 20°) nehmen diese Erscheinungen, auf welche der Zutritt der Luft ohne Einfluſs ist, einen schnelleren Verlauf. War der Harn vorläufig zum Sieden erhitzt, oder wurde demselben eine kleine Menge Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, so wird der Eintritt der Trübung und die Nitritbildung (welche in klarem Harn niemals stattfindet) verzögert, im letzteren Fall bis zur Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes; seine reducirende (Jod bindende) Eigenschaft bewahrt der Harn übrigens während dieses ganzen Vorgangs. Die erwähnte Trübung rührt von Pilzen her, welche sich im Innern der Flüssigkeit und bei Luftzutritt auch an ihrer Oberfläche entwickeln und welche in ihrem Verhalten mit den Fermenten (1) übereinstimmen. Durch sorgfältiges Auswaschen und Abschlämmen von allem Fremdartigen befreit zersetzen dieselben Wasserstoffsuperoxyd; sie beschleunigen in frischem Harn die Bildung und Zerstörung der Nitrite und verwandeln auch die reinen salpeters. Salze der Alkalien in salpetrigs.; eine reine Harnstofflösung zersetzen sie fast augenblicklich unter Ammoniakentwickelung, langsamer (in etwa 20 Minuten) bewirken sie dieselbe Zerlegung in frischem menschlichem Harn. Werden sie mit siedendem Wasser nur wenige Augenblicke in Berührung gelassen, so haben sie das Vermögen die genannten Wirkungen hervorzubringen vollständig verloren. Schönbein betrachtet hiernach diese Pilze als das Ferment für die alkalische Gährung des Harns und zugleich als die wahrscheinliche Ursache der Bildung und Zersetzung der

stark alkalisch reagirte, eine ziemlich intensive Fluorescenz mit smaragdgrünem Licht. Durch kleine Mengen einer stärkeren Säure wurde dieselbe aufgehoben, bei der Uebersättigung mit Alkalien trat sie wieder ein. — Aehnliche Wahrnehmungen hat Neubauer (Zeitschr. anal. Chem. III, 245) am frischen sauer reagirenden Harn eines an Pneumonie Leidenden gemacht. Die grüne Fluorescenz trat hier auf Zusatz von neutraler Chlorzinklösung zum alkoholischen Auszug des verdampften Harns ein. — (1) Jahresber. f. 1863, 578.

Harn-gährung.

Nitrite; Er läfst es übrigens unentschieden, ob alles salpetrigs. Salz des veränderten Harns aus salpeters. entstanden ist und ob an dieser Umwandlung nicht auch andere Harnbestandtheile betheiligt sind. Die hauptsächlichsten bis jetzt erkannten Phasen der s. g. Harngährung sind demnach : 1) Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes; 2) Entstehung von Pilzen, Bildung und Zersetzung salpetrigs. Salze; 3) Umsetzung des Harnstoffs in kohlens. Ammoniak unter Aufnahme von Wasser, und Bildung einer fluorescirenden Substanz.

Von Schönbein's Ergebnissen etwas abweichende Resultate erhielt van Tieghem (1), welcher die ammoniakalische Harngährung gleichfalls, und zwar auf Veranlassung Pasteur's und um die von diesem Forscher wahrgenommenen Beziehungen (2) sicher festzustellen, untersucht hat. Nach Ihm ist dieselbe von der Entwickelung einer Torulacee abhängig, die aus rosenkranzähnlichen Aneinanderreihungen kugelförmiger, nicht granulirter und keine bestimmt erkennbaren Unterschiede zwischen Hülle und Inhalt zeigender Zellen von 0,0015 MM. Durchmesser besteht. Sie scheint sich durch Knospung zu vermehren und entwickelt sich niemals an der Oberfläche der Flüssigkeit, sondern entweder im Innern derselben oder am Boden des Gefäfses, wo sie zuletzt einen weifsen, mit den abgeschiedenen Salzen gemengten Absatz bildet. — Erzeugt sich nur dieses Ferment (was beim Aussetzen des Harns an die Luft der seltenere Fall ist), so verläuft die Gährung sehr rasch und ohne Trübung des Harns; entstehen gleichzeitig Infusorien, so vollendet sie sich weniger schnell; sie wird aufserordentlich verlangsamt, wenn im Innern und

(1) Compt. rend. LVIII, 210; Instit. 1864, 25; Bull. soc. chim. [2] II, 61; J. pr. Chem. XCIII, 176; Chem. Centr. 1864, 824. Eine Abbildung des von van Tieghem beschriebenen Harnstofffermentes hat Pasteur gegeben Compt. rend. LVIII, 149; Chem. Centr. 1864, 470. — (2) Jahresber. f. 1861, 161.

Harn-gährung.

an der Oberfläche der Flüssigkeit andere vegetabilische Bildungen auftreten (wodurch die Torulacee in ihrer Entwickelung gehemmt wird), der Harn kann in diesem Falle Monate lang eine saure oder neutrale Reaction bewahren. Wird frischer Harn nach Zusatz einer Spur des bei einer normalen Harngährung erzeugten Fermentes in einem verschlossenen Gefäfse einer mäfsigen Wärme überlassen, so ist der Harnstoff nach 1 bis 2 Tagen unter ausschliefslicher Entwickelung dieser Torulacee vollständig zersetzt. Eben so leicht zerfällt derselbe in gelinder Wärme und bei Luftabschlufs, wenn man ihn in Hefenwasser löst und in die Lösung eine Spur des normalen Fermentes sät (25 Grm. Harnstoff, in 1 Liter Hefenwasser gelöst, waren bei dieser Behandlung in 36 Stunden vollständig zerfallen; das neu gebildete Ferment betrug im trockenen Zustand 0,11 Grm). In der vom Bodensatz klar abgegossenen Flüssigkeit lassen sich, so lange die Alkalinität eine gewisse Grenze nicht überschreitet, wiederholt neue Mengen von Harnstoff mit derselben Schnelligkeit zerlegen und normales Ferment gewinnen, wenn man denselben eine Spur des Fermentes der vorhergegangenen Gährung zusetzt. Es kam z. B. in einem 10 pC. Harnstoff enthaltenden Hefenwasser die Gährung erst zum Stillstand, als vier Fünftel des Harnstoffs zerlegt waren und die Flüssigkeit über 13 pC. kohlens. Ammoniak enthielt. Ueber diese Grenze hinaus verliert das Ferment seine Wirksamkeit unwiederbringlich. Setzt man das harnstoffhaltige Hefenwasser ohne Zusatz von Ferment der Luft aus, so findet die Harnstoffgährung in Folge der vorwiegenden Entwickelung von Infusorien meistens nur schwierig statt. Die Zersetzung des Harnstoffs durch das genannte Ferment kann auch bei Abwesenheit von Proteïnsubstanzen erfolgen, langsam und unvollständig in einer rein wässerigen Lösung, vollständig, obwohl ebenfalls langsam, wenn die Lösung noch Zucker und phosphors. Salze enthält. Bei der geistigen Gährung des Zuckers zerfällt dagegen zugesetzter Harnstoff nur

dann, wenn dem alkoholischen Ferment das Harnstoffferment beigemengt war. — Van Tieghem hat ferner constatirt, daſs dieses Harnstoffferment auch die Spaltung der Hippursäure (als Ammoniaksalz) in Benzoësäure und Glycocoll veranlaſst, und daſs in dem gährenden Harn der Herbivoren sich eine mit der angeführten Torulacee wahrscheinlich identische Pflanze in reichlicher Menge entwickelt. Benzoësäure und Glycocoll entstehen demnach in diesem Harn ebenfalls in Folge eines Gährungsprocesses.

Prostatasaft.

K. Fr. Buxmann (1) untersuchte den Prostatasaft mehrerer Hunde von verschiedenem Alter. Derselbe war eine klare, etwas opalisirende, vollkommen neutrale Flüssigkeit von nachstehender Zusammensetzung in 100 Th.:

	1	2	3	4	5	6
	2 Jahr	1 1/2 Jahr	7-8 Jahr	3/4 Jahr	1 1/2 Jahr	5 Jahr
Spec. Gew.	1,009	1,009	1,017	—	1,007	1,010
Wasser	98,497	98,418	98,370	98,470	98,454	98,027
Feste Stoffe	1,502	1,582	1,680	1,530	1,541	1,973
Organ. Bestandtheile	0,660	0,696	0,709	0,651	0,660	1,119
Aschenbestandtheile	0,841	0,886	0,921	0,879	0,880	0,844
Eiweiſs	—	0,492	0,479	—	0,455	0,923
Durch Kochen nicht fällb. eiweiſsart. Stoffe	—	0,204	0,230	—	0,215	0,196.

Die Asche des Safts besteht hauptsächlich aus Chlornatrium, neben phosphors. und schwefels Kali, Natron oder Kalk.

Pleuritische Flüssigkeit.

Vandenhouck (2) fand in einer grünlichgelben, klebrigen, pleuritischen Flüssigkeit, bei einem spec. Gew. = 1,024 in 100 Th., auſser Chlornatrium und etwas Chlorkalium:

Wasser	Albumin	Fett	Phosphors. Kalk u. Eisen	Schwefels. Kalk, Natron u. Magnesia
93,47	5,63	Spur	0,03	0,87.

(1) Beiträge zur Kenntniſs des Prostatasafts; Inaugural-Dissertation, Gieſsen 1864. — (2) J. pharm. [3] XLVI, 43.

Extravasate in Kropfcysten.

Die Flüssigkeiten, welche sich in den kleineren und gröfseren Räumen der Struma cystica finden, zeigen nach F. Hoppe-Seyler (1) in ihrer Zusammensetzung die gröfste Aehnlichkeit mit dem Inhalt der Ovarialgeschwülste. Sind die Cysten klein, so schliefsen sie gewöhnlich gallertartig durchsichtige Massen ein, die relativ wenig festen Rückstand geben und wenig oder kein Albumin, dafür aber einen dem Mucin verwandten Körper enthalten. In den grofsen Cysten findet sich dagegen eine meist klare Flüssigkeit mit einem Gehalt von 7,2 bis 8 pC. Eiweifs, neben einer unbedeutenden Menge von Extractivstoffen und Salzen. Blutextravasate in derartigen Cysten bilden einen braunen Bodensatz, der neben Cholesterin Körperchen enthält, welche die Form und Farbe eingeschrumpfter rother Blutzellen zeigen; von Fibrin oder Hämatoïdinkrystallen findet sich keine Spur. Hoppe-Seyler betrachtet den rothen Bodensatz als eine durch Schrumpfung der Blutzellen in der stark concentrirten Flüssigkeit entstehende Modification des Hämatoglobins, sofern derselbe bei einem Gehalt von 0,48 pC. Eisen sich theilweise in Ammoniak und ätzenden Alkalien und vollständig in viel heifser Essigsäure löste und durch Behandlung mit Eisessig Häminkrystalle bildete. Die rothe ammoniakalische Lösung zeigte im Sonnenspectrum den Streifen des veränderten Blutroths.

Indiggehalt des Eiters.

W. B. Herapath (2) beobachtete das Auftreten von Indig in einer purulenten, der Luft ausgesetzten Flüssigkeit einer Kniegeschwulst.

Concretionen.

G. Bizio (3) fand in einer nahezu 2 Kilogrm. schweren steinartigen Concretion aus den Eingeweiden eines Pferdes in 100 Th. (neben Spuren von phosphors. Kalk, -Eisenoxyd und -Manganoxyd) :

(1) Aus Virchow's Archiv XXVII, 392 in Chem. Centr. 1864, 587. — (2) Chem. News X, 169. — (3) Atti dell' imp. reg. Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti [3] IX, 398 (mit Abbildung der Concretion).

Kieselsäure (mit Sand)	Thonerde	Phosphors. Magnesia-Ammoniak	Phosphors. Kali	Phosphors. Natron	Wasser	Fett und org. Subst.
0,0378	2,1209	45,6693	4,2774	0,7607	42,7821	4,8887

H. Bischoff (1) analysirte einen Blasenstein, der aus einem kugeligen Aggregat gelblicher abgerundeter Körner, ohne deutliche concentrische Schichten bestand, mit nachstehendem Resultat :

Phosphors. Magnesia-Ammoniak	Dreibas. phosphors. Kalk	Kohlens. Kalk	Chlornatrium	Harnsäure	Wasser u. Verlust
37,50	22,42	8,25	1,64	0,50	29,61

Knochen.

S. de Luca (2) untersuchte die Knochen einiger in Pompeji ausgegrabenen, noch wohlerhaltenen Skelette von Menschen und Thieren auf ihre Bestandtheile. Im Augenblick der Auffindung waren die Knochen etwas weich; sie verloren bei 100 bis 120° 8 bis 9 pC. Wasser, beim Glühen an der Luft etwa 20 pC. organischer Substanz, und hinterließen, im ungelösten Zustande mit verdünnten Säuren behandelt, die Knorpel- und Leimsubstanz in der Form der ursprünglichen Knochen. Den meisten ließ sich durch Schwefelkohlenstoff etwas Fett entziehen; der Kohlensäuregehalt schwankte zwischen 4 bis 9 pC. und eben so war die Menge des phosphors. Kalks eine sehr verschiedene; alle enthielten Fluorcalcium.

Korallen.

Fr. Schaper (3) fand für die rothen Korallen (*Isis nobilis L.*) nachstehende Zusammensetzung in 100 Th. :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	NaO, SO_3	CaO, SO_3	MgCl	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_3	X*)	HO
83,43	4,60	2,42	0,32	2,40	0,88	0,08	0,96	0,96	3,85

*) Organische Materie.

Aether entzieht den Korallen nur eine Spur eines gelblichen butterartigen Fettes; die Farbe derselben ist lediglich durch den Gehalt an Eisenoxyd bedingt.

(1) Bull. de la société Vaudoise des sciences naturelles VIII, 154. — (2) Compt. rend. LIX, 567; Instit. 1864, 305; J. pharm. [4] I, 123. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 361; Chem. Centr. 1865, 143.

Sepia.

A. Hosaeus (1) untersuchte den eingetrockneten Inhalt zweier unversehrter Blasen des Tintenfisches. Die Sepia war eine harte amorphe schwarze Masse von dem spec. Gew. 1,275; in Berührung mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Kali erlitt sie keine Veränderung; Salzsäure löste vorzugsweise die anorganischen Bestandtheile. Die Analyse ergab : A für die rohe Substanz; B für die organische Substanz, nach Abzug des Gehalts an Wasser und Aschenbestandtheilen :

	C	H	N	O	Wasser	Asche	Summe
A.	30,8	2,2	6,3	29,5	20,5	11,2	100
B.	44,2	3,3	9,9	42,6	—	—	100.

Die Asche enthielt 62,9 pC. kohlens. Kalk, 28,4 pC. Magnesia und 8,4 pC. Chlornatrium mit wenig Chlorkalium. — Fossile Sepia (*Loligo Bollensis*, aus dem oberen Liasschiefer bei Metzingen in Würtemberg) mit noch deutlich erkennbaren Formverhältnissen der Cephalopoden enthält eine schwarze spröde Substanz von dem spec. Gew., 1,245 und ähnlichem Verhalten gegen Lösungsmittel. Dieselbe enthielt A für die unveränderte, B für die organische Substanz :

	C	H	N	O	Wasser	Asche	Summe
A.	38,8	4,3	2,0	15,4	2,7	36,8	100
B.	63,8	7,2	3,4	25,6	—	—	100.

Die Asche bestand aus 68,5 pC. Thonerde, 24,1 pC. kohlens. Kalk und 8,1 pC. in Salzsäure Unlöslichem (Sand). Im Handel vorkommende präparirte Sepia enthielt A für die ganze Substanz; B für die Asche :

	Wasser	Asche	Organ. Substanz	Summe
A.	11,9	7,1	80,9	99,9

	Fe_2O_3	CaO, CO_2	MgO	NaCl	Sand	Summe
B.	2,38	59,85	20,67	14,30	4,00	100,6.

(1) Arch. Pharm. [2] CXX, 27; Jenaische Zeitschr. f. Med. I, 280; Chem. Centr. 1865, 164.

Asche des Kuhkoths.

Frischer Kuhkoth verliert nach V. v. Rakowiecki (1) beim Trocknen an der Luft fast 80 pC. seines Gewichts, und enthält bei 110° getrocknet 1,03 pC. Aschenbestandtheile von nachstehender Zusammensetzung in 100 Th. :

NaO	NaCl	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	SiO_2	CO_2
4,98	1,60	13,49	5,89	0,93	1,18	1,83	14,61	50,72	4,50.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 182; Chem. Centr. 1865, 32; Bull. soc. chim. [2] II, 466.

Analytische Chemie.

Gasanalyse.

A. W. Williamson und W. J. Russel (1) beschreiben den schon im Jahresbericht für 1858, 578 erwähnten Apparat zur Gasanalyse in seiner nun vervollkommneten Form, so wie die Art seiner Handhabung bei der Untersuchung von Gasen. Wir müssen bezüglich der, ohne Zeichnung nicht in verständlicher Form wiederzugebenden, Einzelnheiten der Methode auf die Abhandlung verweisen.

R. Fresenius (2) hat das von Ihm angewendete, der Elementaranalyse organischer Körper nachgebildete Verfahren zur Analyse von Gasen (aus Mineralquellen u. s. w.) mitgetheilt.

Saintpierre und Estor (3) beschreiben die Vorrichtung (eine graduirte, 40 CC. fassende, umgekehrte U-Röhre), welche Sie bei der Analyse des durch Kohlenoxyd aus dem Blute verdrängten Gasgemenges anwenden und welche den Vortheil bietet, dafs alle Operationen, ohne Transport des entwickelten Gases, in einer und derselben Röhre vorgenommen werden können.

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 238; Chem. News IX, 281 (mit Zeichnung). — (2) Zeitschr. anal. Chem. III, 339; Chem. Centr. 1865, 397. — (3) Compt. rend. LIX, 1013; J. pharm. [4] I, 131.

E. Dietrich (1) hat einen leicht anwendbaren und, sofern Quecksilber als Sperrflüssigkeit benutzt wird, auch genaueren Apparat zur Ausführung gasvolumetrischer Analysen angegeben.

Analyse von Gasgemengen durch Diathermansie.

W. F. Barrett (2) hat versucht, auf rein physikalischem Wege quantitativ die in der Luft vorhandene Kohlensäure zu ermitteln, dadurch, dafs Er, genau nach der von Tyndall befolgten Methode, die Absorption der von einer Kohlenoxydgasflamme ausgegangenen Wärmestrahlen (eine besondere Lampe war construirt) durch eine Schichte der kohlensäurehaltigen Luft mafs. Je stärker die Absorption, desto gröfser ist der Kohlensäuregehalt. Nach Tyndall ist die Absorption der Wärmestrahlen sehr stark, wenn der die Strahlen aussendende und der sie absorbirende Körper einer Flamme das Verbrennungsproduct (hier Kohlensäure) ist (3). Wasserdampf absorbirt die von der Kohlenoxydgasflamme kommenden Wärmestrahlen nur in geringem Mafse. Barrett giebt an, dafs die feuchte kohlensäurehaltige Luft des Laboratoriums 15%, die getrocknete 13,8%, die trockene kohlensäurefreie gar nichts absorbirt habe. Er erkannte einen Unterschied in dem Betrage der Absorption, je nachdem dieselbe Quantität Kohlensäure allein in der Absorptionsröhre sich fand, oder mit trockener Luft, die für sich nichts absorbirt, gemischt. Er schreibt den Unterschied dem Umstande zu, dafs im ersten Falle mehr Kohlensäure an den Wänden der Röhre verdichtet und so aus dem Wege der Wärmestrahlen geschafft sei, als im zweiten Falle. Er hat vergleichende Versuche angestellt und giebt folgende Resultate an :

(1) Zeitschr. anal. Chem. III, 162. — (2) Phil. Mag. [4] XXVIII, 108. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 28.

Analyse an Gasgemengen durch Diathermansie.

Wärmequelle : Kohlenoxydgasflamme.

Spannung des Gases in Zollen	Absorpt. in Procenten: Reine Kohlensäure	Absorpt. in Procenten: Trock. Luft u. Kohlensäure	Spannung des Gases in Zollen	Absorpt. in Procenten: Reine Kohlensäure	Absorpt. in Procenten: Trock. Luft u. Kohlensäure
0,5	—	32,1	1,45	—	53,0
1,0	44,9	48,3	1,5	50,8	53,4
1,05	—	48,8	1,55	—	53,7
1,1	—	49,4	1,6	—	54,0
1,15	—	50,0	1,65	—	54,3
1,2	—	50,7	1,7	—	54,5
1,25	—	51,3	1,75	—	54,9
1,3	47,7	52,0	1,8	—	55,2
1,35	—	52.3	1,9	—	55,9
1,4	—	52,6	2,0	53,0	56,5

Um auf physikalischem Wege die Analyse von ausgeathmeter Luft zu machen, wurde die durch dieselbe bewirkte Absorption gemessen und andererseits ein Gemische von trockener Luft mit Kohlensäure künstlich von bekannter Zusammensetzung hergestellt, welches dieselbe Absorption ergab. Dessen Zusammensetzung wurde dann als jene der ausgeathmeten Luft genommen. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse für verschiedene Luftarten, Ausathmungen zu verschiedenen Zeiten, mitgetheilt. Die chemische Analyse der vier ersten ist von Frankland gemacht. Die Differenz für den Versuch III erklärt Barrett von fremden Ursachen (Einfluſs des Sackes, in welchem diese Luft aufgefangen war) herrührend.

Ord. Nr.	Absorption in Procenten: Ausgeathmete Luft	Absorption in Procenten: Trock. Luft mit reiner Kohlensäure	Spannung der CO_2 in Zollen	Procentgehalt an Kohlensäure: Nach der Absorption	Procentgehalt an Kohlensäure: Nach chemischer Analyse
I.	50,6	50,7	1,2	4,00	4,311
II.	52,8	52,6	1,4	4,66	4,556
III.	53,7	53,7	1,55	5,16	4,061
IV.	54,0	54,0	1,6	5,33	5,212
V.	50,0	50,0	1,15	3,83	—
VI.	52,7	52,6	1,4	4,66	—
VII.	50,0	50,0	1,15	3,83	—
VIII.	52,1	52,0	1,3	4,33	—

Volumetrische Analyse.

E. J. Maumené (1) empfiehlt, unter Aufzählung der Vortheile, für alkalimetrische Zwecke, die Normalschwefelsäure mit einem Gehalt von 98 Grm. (2 × 49) im Liter (statt 100 Grm.) anzuwenden, die Lösung heifs zu übersättigen und mit Normalalkali zurückzutitriren.

F. Bangert und R. Wildenstein (2) setzen bei alkalimetrischen Analysen, zur Vermeidung der Schaumbildung beim Entweichen der Kohlensäure, der heifsen Sodalösung vor dem Zumischen der Säure eine kleine Menge reines Paraffin zu.

A. Stevart (3) empfiehlt zur Abkürzung der bei volumetrischen Analysen erforderlichen Operationen, etwa 0,5 bis 1 Grm. der zu analysirenden Substanz (ein Eisenerz z. B.) abzuwägen und diese dann auf derselben Wagschale durch ein gleiches Gewicht des zur Titrirung der Normalflüssigkeit verwendbaren Körpers (schwefels. Eisenoxydulammoniak z. B.) zu ersetzen. Nachdem beide in Lösung gebracht sind, behandelt man sie mit der nicht titrirten Flüssigkeit bis zum Endpunkt der Reaction.

M. Mittenzwey (4) beschreibt ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Gerbsäure, Gallussäure, Eisen, Mangan u. s. w., welches auf der Ermittelung des von den genannten Substanzen bei Gegenwart von Alkali aufgenommenen Sauerstoffs beruht. Es dient hierzu eine etwa $1^1/_2$ Liter fassende Flasche, welche mittelst eines Kork- oder Kautschukstopfens ein, nach der inneren Wand der Flasche umgebogenes Glasrohr trägt. Auf dieses Rohr ist mittelst einer, durch einen Quetschhahn verschliefsbaren, Kautschuckröhre ein zweites, in derselben Richtung

(1) J pharm. [3] XLV, 243; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] II, 50; Compt. rend. LVIII, 868. — (2) Zeitschr. anal. Chem. III, 324; Chem. Centr. 1865, 383. — (3) Aus der Revue universelle des mines (1864) XV, 559 in Dingl. pol. J. CLXXIV, 39. — (4) J. pr. Chem. XCI, 81; Dingl. pol. J. CLXXIII, 294; Chem. Centr. 1864, 550; Zeitschr. anal. Chem. III, 371, 484; Chem. News IX, 253; Bull. soc. chim. [2] III, 181.

wie das erste gebogenes und nach der Spitze zu sich etwas verengerndes Glasrohr aufgesetzt. Bei Ausführung einer Analyse wird die mit etwa 150 bis 200 CC. der alkalischen Flüssigkeit und erneuerter Luft gefüllte und verschlossene Flasche unter Vermeidung einer Temperaturänderung 1 bis 2 Minuten geschüttelt und dann die Spitze des äufseren Rohrs unter (in gleichem Niveau mit dem Flascheninhalt stehendes und in einem Becherglas befindliches) Wasser getaucht, bis bei geöffnetem Quetschhahn kein Wasser mehr in die Flasche überfliefst. Aus dem Gewicht des übergetretenen Wassers ergiebt sich unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck das Volum des absorbirten Sauerstoffs. — 1 Grm. Gerbsäure oder 0,7 Grm. Gallussäure absorbiren, in 200 CC. 3 bis 5 procentiger Kalilauge (oder 2 bis 3 procentiger Natronlauge) gelöst 175 CC. Sauerstoff; bei concentrirteren Laugen findet nur unvollständige Absorption statt. Gallussäure nimmt den Sauerstoff weit rascher auf als Gerbsäure. Eisen- und Manganverbindungen (für welche letztere indessen nicht ermittelt ist, welches Oxyd sich bildet) werden als gelöste Oxydulsalze mit etwas festem Kali in die Flasche gebracht.

Volumetrische Analyse.

F. Dehms (1) beschreibt einen Apparat zur colorimetrischen Analyse durch Farbencompensation. Derselbe dient zur quantitativen Bestimmung von Kupfer (in ammoniakalischer Lösung), Eisen (als saures Chlorid), Nickel und Kobalt (als schwefels. Salze), Chrom und zur Werthbestimmung von Farbstoffen.

Colorimetrische Analyse.

G. Werther (2) hat Seine Erfahrungen über die üblichen Methoden der Analyse von Silicaten mitgetheilt. Er fand, dafs zur völligen Aufschliefsung auch der kieselsäurereicheren Silicate $2^1/_2$ bis 3 Th. kohlens. Natron-Kali

Analyse von Silicaten.

(1) Dingl. pol. J. CLXXII, 440; CLXXIII, 436; Zeitschr. anal. Chem. III, 218, 494 (mit Zeichnung). — (2) J. pr. Chem. XCI, 321; Chem. Centr. 1864, 747; Bull. soc. chim. [2] II, 48.

Analyse von Silicaten.

vollkommen ausreichen, wenn der das innige Gemenge enthaltende Tiegel zur Vermeidung des Spritzens zuerst $^1/_2$ Stunde lang über einem einfachen Gasbrenner und dann lange genug über dem Gasgebläse erhitzt wird. Bei der Zersetzung durch Fluorammonium (1) darf nicht stärker als zur schwachen Rothgluth erhitzt werden, um nicht das Eisenoxyd zu schwer löslich zu machen und keinen Verlust an Aluminium zu erleiden. — Um in Silicaten die Alkalien gleichzeitig neben allen übrigen Bestandtheilen zu bestimmen, verfährt Werther in folgender Weise. Das feingeriebene und mit 6 Th. kohlens. Baryt innig gemengte Mineral wird zuerst über dem einfachen Brenner zum Zusammensintern gebracht und dann 35 bis 45 Minuten lang über dem Gasgebläse der stärksten Rothglühhitze ausgesetzt. Die Masse wird nun mit Wasser zerdrückt und unter wiederholtem Abdampfen zur Trockne mit Ammoniak und kohlens. Ammoniak bis zur Bildung eines gleichförmigen, feinen weifsen Pulvers behandelt. Dieses letztere tritt nun an Wasser die kohlens. Alkalien so leicht und vollständig ab, dafs der Rückstand selbst im Spectroscop keine Spur davon wahrnehmen läfst. Die wässerige Lösung ist frei von Baryt oder Kalk, enthält aber bisweilen eine Spur Thonerde, welche durch Verdampfen für sich oder mit etwas kohlens. Ammoniak zu entfernen ist. Die Bestimmung der Alkalien geschieht entweder durch Trennung mittelst Platinchlorid (nach dem Verdampfen mit Salmiak und Glühen), oder bequemer durch indirecte Analyse, unter Anwendung von titrirter

(1) Käufliches Fluorammonium ist vor seiner Anwendung auf einen Gehalt an feuerbeständigen Bestandtheilen zu prüfen. Erhitzt man, nach Werther, ein Gemenge von Flufsspath und schwefels. Ammoniak in einer Platinretorte, über deren kurzen Hals ein zusammengerolltes Platinblech geschoben ist, so erhält man ein luftbeständiges Sublimat von Fluorammonium, welches viel schwefligs. Ammoniak enthält.

Analyse von Silicaten.

Schwefelsäure und Wägen der (mindestens 0,6 Grm. betragenden) schwefels. Salze. — Die Abscheidung der Kieselsäure aus der mit kohlens. Baryt behandelten Masse geschieht mittelst Salzsäure, unter Erhitzen des eingetrockneten Rückstands auf 115 bis 120°. Obwohl hierbei etwas mehr Baryt und auch andere Basen mit der Kieselsäure in Verbindung bleiben, so hat das stärkere Erhitzen doch den Vortheil, dafs sich die Kieselsäure nicht mehr löst und bei Anwesenheit von Titansäure auch diese ganz im Rückstand bleibt. Zur Trennung der Kieselsäure von den fremden Basen und der Titansäure erwärmt man dieselbe, nach dem Wiegen, in einem hohen Platintiegel mit Schwefelsäure von dem spec. Gew. 1,7, unter öfterem Zusatz von etwas nicht zu concentrirter Flufssäure, erhitzt dann stärker zur Verjagung eines Theils der überschüssigen Schwefelsäure und giefst den erkalteten Tiegelinhalt in viel Wasser. Die von dem abgesetzten schwefels. Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Abscheidung der Titansäure anhaltend gekocht und im Filtrat ein etwaiger Gehalt an Thonerde, Kalk oder Magnesia wie gewöhnlich bestimmt. Bei Anwesenheit von viel Eisenoxyd enthält bei diesem Verfahren der zuerst abgeschiedene schwefels. Baryt eisenhaltige Titansäure, die dann durch Schmelzen mit kohlens. Natron und vorsichtige Behandlung mit Salzsäure zu entfernen ist. Bei hinreichendem Material ist es defshalb zweckmäfsig, zur Bestimmung der Titansäure eine besondere Portion mit Flufssäure aufzuschliefsen.

Fr. Kuhlmann (1) empfiehlt zur Analyse von Silicaten oder zur Erkennung ihrer färbenden Bestandtheile, 2 bis 3 Grm. des gröblich gepulverten und in einem Platinschiffchen (das sich in einer Röhre von Platin befindet), zum Dunkelrothglühen erhitzten Minerals mit einem Strom von trockener Fluorwasserstoffsäure zu behandeln. Das

(1) Compt. rend. LVIII, 545; Instit. 1864, 98; Bull. soc. chim. [2] III, 70; Chem. Centr. 1864, 846; Chem. News IX, 175; XI, 194.

Platinrohr taucht zur Aufnahme von flüchtigen Fluormetallen (Fluoreisen z. B.) in eine etwas Wasser enthaltende und abgekühlte Kautschuckflasche; die nicht flüchtigen Fluorverbindungen bleiben in dem Schiffchen. Kuhlmann fand in dieser Weise, dafs der Amethyst kein Metalloxyd enthält, dafs Smaragd und gelber Quarz (aber nicht rauchgrauer oder gelber Diamant oder Rubine) in erhitzter Flufssäure sich entfärben, während blauer Saphir eine schwach violette Färbung annimmt; ferner dafs Amethyst, Quarz, Feuerstein, Jaspis etwas Kali und Natron enthalten. Blauer Disthen hinterliefs einen eisenhaltigen Rückstand von Fluorkalium-Aluminium, und ein rother, unter dem Einflufs von Oxydations- oder Reductionsmitteln weifs werdender Carneol zeigte einen Gehalt an Eisen.

Anwendung des Fluorwasserstoff-Fluorkaliums in der Analyse.

W. Gibbs (1) empfiehlt die Anwendung des Fluorwasserstoff-Fluorkaliums, mit welchem sich Titansäure- oder Zirkonerde-Verbindungen so leicht zerlegen lassen, auch zur Aufschliefsung von Beryll (2), Columbit, Chromeisenstein und Zinnstein. Schmilzt man Beryllerde, welche in gewöhnlicher Weise (mittelst kohlens. Ammoniak z. B.) von Thonerde und Eisenoxyd befreit wurde, mit 2 Th. Fluorwasserstoff-Fluorkalium, so hinterbleibt beim Auflösen der geschmolzenen Masse in siedendem, etwas Flufssäure enthaltendem Wasser eine ansehnliche Menge von Fluoraluminiumkalium ungelöst. Das Filtrat setzt beim Erkalten farblose Krusten von Fluorberylliumkalium ab, welche (wenn beim Schmelzen ein Ueberschufs von Beryllerde angewendet wurde) nach dem Umkrystallisiren der Formel BeFl, KFl (Be = 4,66) entsprechen. Aus dem *Beryll* läfst sich unmittelbar reine Beryllerde gewinnen, wenn man das feingepulverte Mineral mit Fluorwasserstoff-Fluor-

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 355; Chem. News X, 37, 49; Zeitschr. Chem. 1865, 16; J. pr. Chem. XCIV, 121; Chem. Centr. 1864, 990; Zeitschr. anal. Chem. III, 399. — (2) Vgl. auch Joy im Jahresber. f. 1863, 676.

Anwendung des Fluorwasserstoff-Fluorkaliums in der Analyse.

kalium schmilzt und das gebildete Doppelsalz durch Umkrystallisiren reinigt. Vortheilhafter ist es jedoch, hierzu die nach gewöhnlicher Weise bereitete Beryllerde zu verwenden. Durch Ammoniak wird aus dem Doppelsalz reine Beryllerde gefällt. Vermischt man eine Thonerde und Beryllerde enthaltende Lösung mit Fluornatrium, so wird die erstere vollständig als Kryolith, $Al_2Fl_3, 3NaFl$, gefällt; während die Beryllerde gelöst bleibt. — Fein gepulverter *Columbit* wird schon beim Verdampfen mit einer Lösung von (3 Th.) Fluorwasserstoff-Fluorkalium zur Trockne fast völlig zersetzt. Beim Schmelzen des Gemenges entsteht eine rosenrothe Masse, aus deren Lösung in siedendem flufssäurehaltigem Wasser sich farblose Krystalle von Fluorniobkalium abscheiden, welche durch Umkrystallisiren (besser nach vorheriger Behandlung mit Schwefelwasserstoff) eisen- und manganfrei werden. Zur Darstellung gröfserer Mengen von Unterniobsäure behandelt man zweckmäfsiger das mit 2 Th. Fluorwasserstoff-Fluorkalium geschmolzene Mineral mit Wasser, verdampft die von Quarz, Fluorcalcium und Fluorkieselkalium abfiltrirte Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand bis zur Verjagung der Flufssäure mit Schwefelsäure. Beim Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung fällt nun alle Unterniobsäure nieder, welche durch heifse Behandlung mit weins. Natronkali von Eisen, Mangan, Wolfram und Zinn befreit wird. — *Chromeisenstein* wird im feingepulverten Zustande durch viertelstündiges Schmelzen mit 4 bis 5 Th. Fluorwasserstoff-Fluorkalium in der Rothglühhitze vollkommen zersetzt. Behandelt man nun die Masse mit Schwefelsäure bis zur Verjagung der Flufssäure, so löst sich auf Zusatz von Wasser alles Chromoxyd, Eisenoxyd und Thonerde. Man trennt diese durch Uebersättigen mit Natronlauge, Einleiten von Chlor bis zur Umwandlung des Chromoxyds in Chromsäure, Erhitzen unter Zusatz von etwas überschüssiger Salpetersäure und Fällung des Eisenoxyds und der Thonerde mit Ammoniak. — Fein

gepulverter *Zinnstein* wird durch Schmelzen mit 3 bis 4 Th. Fluorwasserstoff-Fluorkalium leicht aufgeschlossen. Zersetzt man nun die Masse mit Schwefelsäure bis zur Verjagung der Flufssäure, und kocht die mit Wasser verdünnte filtrirte Lösung, so scheidet sich alles Zinn als Oxyd aus, welches nur Spuren von Eisen enthält.

Boden- und Dünger-analyse.

Em. Wolff (1) hat einen „Entwurf zur Bodenanalyse" ausgearbeitet, bezüglich dessen wir auf die Abhandlung verweisen müssen, da dieselbe nicht wohl einen Auszug gestattet. — F. Stohmann (2) hat die von Ihm befolgten Methoden zur Untersuchung der käuflichen Düngstoffe (saurer phosphors. Kalk, Knochenmehl und Guano) beschrieben.

Krystalle in Löthrohr-perlen.

G. H. Emerson (3) beobachtete, dafs das Undurchsichtigwerden der vor dem Löthrohr mit Metalloxyden gesättigten Borax- oder Phosphorsalzperlen auf einer Bildung von mikroscopischen Krystallen beruht, deren Form mit dem angewendeten Oxyd und in einigen Fällen auch mit dem Flufsmittel wechselt. Die Erscheinung tritt am leichtesten ein, wenn die nur wenig convexe Perle an einer Stelle mit der kleinen spitzen Flamme geflattert wird. Mit Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Thonerde, Beryllerde, Zirkonerde, Ceroxydul, Zink, Cadmium, Wismuth, Silber, Zinn, Wolframsäure, Molybdänsäure, Selen und Tellur werden Krystalle erhalten; mit Kupfer und Uran entstehen krystallinische Niederschläge; bei Titan- und Niobsäure zeigt die Trübung nichts krystallinisches. Mittelst des Mikroscops lassen sich so öfters zwei Substanzen, z. B. Wolfram- und Titansäure, nebeneinander in der Perle unterscheiden.

Verhalten der Metalloxyde bei Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Substanzen.

H. Grothe (4) hat eine Reihe von Versuchen angestellt über das Verhalten der Metalloxydauflösungen

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 85; Arch. Pharm. [2] CXIX, 202. — (2) Zeitschr. anal. Chem. III, 184. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 414. — (4) J. pr. Chem. XCII, 175.

gegen Alkalien bei Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen und über den Nachweis der Metalloxyde in solchen Lösungen. Die allgemeinen Resultate dieser Versuche sind : a. Das Verhalten der Metalloxydauflösungen gegen die Alkalien wird durch Zusatz von nichtflüchtigen organischen Substanzen sehr verändert. b. Diese Veränderung ist bei den einzelnen Metalloxyden so vielfach verschieden, daſs kaum zwei derselben ein gleiches Verhalten zeigen und daſs dasselbe also keine charakteristische Eigenschaft einer Gruppe ist, sondern eher zur Unterscheidung oder auch Trennung einzelner Oxyde benutzt werden kann. c. Von den nicht flüchtigen organischen Substanzen ist die Citronensäure am wirksamsten, dann folgt Weinsäure; Zucker, Stärke, Gummi wirken nur schwach und müssen in groſsem Ueberschuſs zugegen sein. d. Das Ammoniak wird in seiner fällenden Wirkung weit mehr als das kohlens. Natron beeinträchtigt. e. Lösungen, welche bei Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen durch fixe oder kohlens. Alkalien keine Niederschläge geben, werden meistens durch phosphors., arsens., pyrophosphors. und bors. Alkalien gefällt. f. Phosphors. Natron kann in fast allen Fällen als Reagens angewendet werden, wo die Erkennung eines Metalloxyds durch ätzende oder kohlens. Alkalien in Folge der Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Substanzen erschwert ist. — In der nachstehenden Tabelle (in der „v. F.“ die vollständige, „unv. F.“ die unvollständige Fällung und „k. F.“ die Unfällbarkeit bezeichnet) ist das Verhalten der wichtigeren Metalloxyde gegen Ammoniak, kohlens., phosphors., pyrophosphors., arsens. und bors. Natron bei Gegenwart von Weinsäure, Citronensäure oder Zucker zusammengestellt :

Verhalten der Metalloxyde bei Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Substanzen.

Verhalten der Metalloxyde bei Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Substanzen.

		Ammoniak	Kohlens. Natron	Phosphors. Natron	Pyrophosphors. Natron	Arsens. Natron	Bors. Natron
Thonerde	Weinsäure	k. F.	k. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
	Citronsäure	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.
	Zucker	unv. F.	unv. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
Manganoxydul	Weinsäure	k. F.	v. F.	unv. F.	unv. F.	v. F.	v. F.
	Citronsäure	v. F.	unv. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
	Zucker	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
Manganoxyd	Weinsäure	k. F.	v. F.	v. F.	unv. F.	v. F.	v. F.
	Citronsäure	k. F.	v. F.	unv. F.	v. F.	v. F.	unv. F.
	Zucker	v. F.	unv. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
Zinkoxyd	Weinsäure	unv. F.	unv. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
	Citronsäure	k. F.	unv. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
	Zucker	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
Nickeloxydul	Weinsäure	k. F.	k. F.	unv. F.	unv. F.	unv. F.	unv. F.
	Citronsäure	k. F.	unv. F.	unv. F.	unv. F.	unv. F.	unv. F.
	Zucker	unv. F.	unv. F.	unv. F.	unv. F.	unv. F.	unv. F.
Kobaltoxydul	Weinsäure	k. F.	unv. F.	unv. F.	unv. F.	unv. F.	unv. F.
	Citronsäure	unv. F.	unv. F.	unv. F.	unv. F.	unv. F.	unv. F.
	Zucker	k. F.	v. F.	v. F.	v. F.	unv. F.	v. F.
Uranoxyd	Weinsäure	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.
	Citronsäure	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.
	Zucker	unv. F.	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.
Eisenoxydul	Weinsäure	k. F.	unv. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
	Citronsäure	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.
	Zucker	k. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
Eisenoxyd	Weinsäure	k. F.	k. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
	Citronsäure	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.
	Zucker	k. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
Kupferoxyd	Weinsäure	k. F.	k. F.	v. F.	unv. F.	v. F.	v. F.
	Citronsäure	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.	k. F.
	Zucker	unv. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
Cadmiumoxyd	Weinsäure	k. F.	unv. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
	Citronsäure	unv. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
	Zucker	k. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
Bleioxyd	Weinsäure	unv. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
	Citronsäure	unv. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
	Zucker	k. F.	unv. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
Wismuthoxyd	Weinsäure	k. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
	Citronsäure	k. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
	Zucker	k. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
Chromoxyd, grüne Lösung	Weinsäure	unv. F.	k. F.	k. F.	k. F.	unv. F.	k. F.
	Citronsäure	v. F.	k. F.	k. F.	k. E.	k. F.	k. F.
	Zucker	unv. F.	k. F.	k. F.	k. F.	v. F.	k. F.
Chromoxyd, violette Lösung	Weinsäure	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
	Citronsäure	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.
	Zucker	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.	v. F.

E. Lebaigue (1) bestätigt durch eine Reihe von Versuchen die Angaben von Spiller (2) über die Löslichkeit unlöslicher Salze in citrons. Alkalien, jedoch giebt Er eine abweichende Erklärung dieses Verhaltens. Während Spiller dasselbe auf die Bildung löslicher Doppelsalze zurückführt, nimmt Lebaigue an, dafs beim Vermischen des citrons. Alkali's mit dem Metallsalz durch doppelten Austausch von Säuren und Basen eine Lösung entstehe, die nur in dem Fall beständig sei, wenn das gebildete citrons. Salz selbst löslich ist. Die unlöslichen citrons. Salze sind in citrons. Alkalien in bestimmten Verhältnissen löslich und in einer Mischung der letzteren mit einem Metallsalz sind Säure oder Base desselben erst dann durch die gewöhnlichen Reactionen erkennbar, wenn das citrons. Alkali durch das gebildete citrons. Salz gesättigt ist, also das fällbare Salz in Beziehung zum citrons. Alkali im Ueberschufs zugefügt wird. Reagentien, welche mit solchen Lösungen ihr gewöhnliches Verhalten zeigen, geben auch Niederschläge, auf welche die citrons. Alkalien ohne Wirkung sind.

Wasser.

Cl. Winkler (3) gründet auf die Farbenänderung, welche das wasserfreie, in Alkohol gelöste Kobaltchlorür bei der Aufnahme von Wasser erleidet, ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Wassers in Substanzen, welche mit Alkohol mischbar sind. Eine gesättigte Lösung von wasserfreiem Kobaltchlorür in Alkohol von dem spec. Gew. 0,792 ist prachtvoll blau, im auffallenden Licht schwarz, und enthält (bei einem spec. Gew. = 1,0107) 23,66 pC. Kobaltchlorür; sie ist noch deutlich blau bei der Verdünnung mit Alkohol auf 1 : 2500; sie wird farblos, aber beim Erwärmen blau, bei 1 : 10000. Durch Zusatz von Wasser oder von wasserhaltigem Weingeist geht die

(1) J. pharm. [3] XLVI, 165. — (2) Jahresber. f. 1857, 569. — (3) J. pr. Chem. XCI, 209; Chem. Centr. 1864, 779; Zeitschr. anal. Chem. III, 355; Bull. soc. chim. [2] I, 460; J. pharm. [3] XLVI, 79.

blaue Farbe der Lösung in Violett und dann in Roth über; tröpfelt man dieselbe in wasserhaltigen Weingeist ein, so wird sie zuerst roth und bei weiterem (mit dem Wassergehalt steigenden) Zusatz deutlich violett. Titrirt man eine 5 bis 10 procentige alkoholische Kobaltlösung in dieser Weise, indem man den Punkt, wo das Violett einen Stich ins Blaue zeigt, als Indicator wählt, so läſst sich damit, namentlich wenn möglichst gleiche Mengen der zu untersuchenden Flüssigkeiten genommen werden, der Wassergehalt organischer Substanzen (Glycerin, Aldehyd, Blausäure, Alkohol) annähernd bestimmen. Auch zur Nachweisung kleiner Wassermengen ist das alkoholische Kobaltchlorür geeignet.

Kohlensäure.

F. Mohr (1) hat die Pettenkofer'sche Methode der Kohlensäurebestimmung mittelst Barytwasser (2) auch für solche Fälle in Anwendung gebracht, wo (wie z. B. in alkalischen Mineralwassern) neben freier auch halb und ganz gebundene Kohlensäure vorhanden ist. Die Modification des Verfahrens beruht auf nachstehendem Verhalten : 1. Einfach-kohlens. Alkalien verändern, mit einem Ueberschuſs an Barytwasser versetzt, die Alkalität des letzteren nicht, sofern für den niederfallenden kohlens. Baryt 1 Aeq. Alkali frei wird. 2. Aus doppelt-kohlens. Alkalien wird durch Barytüberschuſs ebenfalls alle Kohlensäure gefällt, aber es wird für 2 Aeq. Kohlensäure nur 1 Aeq. Alkali frei und die verschwundene Alkalität entspricht demnach nur dem zweiten (halbgebundenen) Aeq. Kohlensäure. 3. Bei freier Kohlensäure entspricht die verschwundene Alkalität genau dem Gehalt an derselben. 4. In einer Lösung von kohlens. alkalischen Erden in freier Kohlensäure wird nur die letztere durch Baryt gemessen, sofern die kohlens. alkalische Erde mit dem kohlens.

(1) Zeitschr. anal. Chem. III, 4; Chem. Centr. 1864, 1014. — (2) Jahresber. f. 1862, 562.

Kohlensäure.

Baryt niederfällt. 5. In einem Gemenge von zweifach-kohlens. alkalischen Erden und -Alkalien mit freier Kohlensäure wird diese letztere und das zweite Atom Kohlensäure, aber nicht die der einfach-kohlens. Salze gemessen. 6. Chlorbaryum nimmt die Alkalität der Lösung weg bei neutralen kohlens. Alkalien, aber nicht bei reinen Alkalien. Setzt man also bei Anwesenheit von kohlens. Alkalien Chlorbaryum zu, so ist man sicher, dafs die bleibende alkalische Reaction (wie diefs die Methode voraussetzt) nicht von kohlens. Alkali herrührt. — Zur Prüfung eines alkalischen Mineralwassers versetzt man demnach 10 bis 20 CC. desselben mit einem bekannten Volum Barytwasser (und Chlorbaryum) bis zur stark alkalischen Reaction und mifst den Ueberschufs nach Pettenkofer's Verfahren mit Zehntel-Säure zurück. Eine gleiche (oder gröfsere) Menge des Wassers wird dann heifs mit Zehntel-Säure alkalimetrisch gemessen und die verbrauchten CC. von der ersten Zahl abgezogen, wo sich aus dem Rest die der freien Kohlensäure entsprechende Menge Zehntel-Säure ergiebt. — Mohr erwähnt noch, dafs die Oxalsäurelösung nur bei Aufbewahrung in undurchsichtigen Gefäfsen unverändert bleibe.

Phosphorsäure.

O. Braeber (1) bespricht die verschiedenen Methoden zur quantitativen Trennung der Phosphorsäure von den Basen bezüglich ihrer Anwendbarkeit, und empfiehlt schliefslich das im Wesentlichen von Reynoso (2) und Girard (3) schon angegebene Verfahren.

G. Hoyermann (4) hat gefunden, dafs die von Pincus (5) angegebene Methode der Phosphorsäurebestimmung mittelst einer titrirten Lösung von essigs. Uran-

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XXIII, 293. — (2) Jahresber. f. 1851, 613. — (3) Jahresber. f. 1862, 567. — (4) Arch. Pharm. [2] CXIX, 193; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 541. — (5) Jahresber. f. 1859, 667.

Phosphorsäure.

oxyd zwar mit reinem phosphors. Natron übereinstimmende Resultate gebe, aber nicht mit Lösungen phosphors. Salze, welche gleichzeitig essigs. Ammoniak oder andere essigs. Salze enthalten, sofern diese letzteren mit dem essigs. Uranoxyd Doppelsalze bilden, welche mit Ferrocyankalium weder eine Fällung noch eine braunrothe Färbung geben. Bei der Analyse von Düngerphosphaten läfst sich diese Fehlerquelle annähernd aufheben, wenn das überschüssig zugesetzte Ammoniak nahezu mit Salzsäure neutralisirt und dann erst Essigsäure zugefügt wird.

Th. Schloesing (1) gründet auf die von Ihm beobachtete Thatsache, dafs die phosphors. alkalischen Erden, innig gemengt mit Kieselerde, beim Weifsglühen in einem Strom von Kohlenoxyd den ganzen Phosphorgehalt durch Reduction verlieren, eine Bestimmungsmethode der Phosphorsäure in diesen Verbindungen. Bei den phosphors. Salzen des Eisens und Nickels ist das Verfahren nicht anwendbar, da dieselben auch in der Weifsglühhitze den Phosphor zurückhalten. Man tränkt reine Kieselerde mit der Lösung des phosphors. Salzes in wenig Salpetersäure, trocknet das so erhaltene innige Gemenge im Sandbad ein und erhitzt es in einer Platinschale zum Rothglühen. Dasselbe wird nun in ein (durch Glühen eines Teigs aus Zuckerkohle und Zuckerwasser angefertigtes) Kohlenschiffchen gebracht und in einer Porcellanröhre durch ein Gasgebläse zum Weifsglühen erhitzt, unter gleichzeitigem Ueberleiten eines Stroms von trockenem Kohlenoxydgas. Der Gewichtsverlust entspricht dem Phosphorsäuregehalt. Bei phosphors. Magnesia bleibt ein lockeres Pulver; phosphors. Thonerde wird nur bei Gegenwart von Kalk vollkommen reducirt und es bleibt dann nach halbstündigem Glühen ein poröses, schlackenartiges Silicat. Bei Ab-

(1) Compt. rend. LIX, 384; Instit. 1864, 265; Bull. soc. chim. [2] II, 350; J. pharm. [3] XLVI, 354; Chem. News X, 265; Chem. Centr. 1865, 330.

Phosphorsäure.

wesenheit von Thonerde sind die rückständigen Silicate durch Salpetersäure zersetzbar, andernfalls erfolgt die Zersetzung durch Digestion mit Kali bei 150 bis 200°. Verbindet man bei der Reduction das Porcellanrohr mit einem zum Rothglühen erhitzten und metallisches Kupfer enthaltenden Rohr von Silber, so wird der Phosphor vollständig vom Kupfer aufgenommen und kann so durch die Gewichtszunahme des silbernen Rohrs (welches dabei nicht angegriffen wird) direct bestimmt werden. Zweckmäfsiger ist es indessen, den aus dem Porcellanrohr austretenden Gasstrom durch einen mit einer Lösung von salpeters. Silber gefüllten Kugelapparat zu leiten, welcher (zur vollständigeren Zersetzung einer Verbindung des Kohlenoxyds mit Phosphor) im Wasserbad auf 80 bis 90° erwärmt ist. Nach dem Abgiefsen des flüssigen Inhalts des Kugelapparats wird das gefällte Phosphorsilber (sammt dem im Porcellanrohr etwa condensirten rothen Phosphor) mit Salpetersäure oxydirt, die gemischten Lösungen zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zum Schmelzen des überschüssigen salpeters. Silbers erhitzt. Nach dem Lösen in Wasser bleibt phosphors. Silber, $3\,AgO, PO_5$, welches gewogen wird.

R. Warington j. (1) befolgt zur Analyse von thonerde- und eisenoxydhaltigen mineralischen Phosphaten (Koprolithen, Sombrerit u. s. w.) das nachstehende Verfahren. Die salpeters., von der Kieselsäure getrennte und nahezu mit Ammoniak neutralisirte Lösung des Minerals wird mit überschüssigem essigs. Blei gefällt (oder auch mit salpeters. Blei und zerriebenem Bleioxyd digerirt) und das ausgeschiedene phosphors. Bleioxyd, nach dem Auswaschen mit warmem, etwas essigs. Ammoniak enthaltendem Wasser, in verdünnter salpeters. Lösung mit Schwefelwasserstoff (oder durch Digestion mit Oxalsäure unter Zu-

(1) Chem. News X, 1.

satz von etwas oxals. Kali) zerlegt. Aus dem Filtrat, welches alle Phosphorsäure neben wenig Eisen enthält, wird die erstere nach Zusatz von etwas Citronensäure als phosphors. Ammoniak-Magnesia gefällt. In der vom phosphors. Bleioxyd abfiltrirten und vom Bleiüberschufs durch Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit bestimmt man Kalk, Magnesia und die Alkalien. Zur Ermittelung der Thonerde und des Eisenoxyds übersättigt Warington einen anderen Theil der sauren Lösung des Minerals mit Aetznatron, digerirt einige Zeit und entfernt dann die Phosphorsäure aus dem alkalischen Filtrat mittelst Chlorbaryum, unter Zusatz von etwas kohlens. Natron. Die gelöst bleibende Thonerde wird in gewöhnlicher Weise abgeschieden und in dem durch Aetznatron erzeugten Niederschlag das Eisen volumetrisch mittelst übermangans. Kali bestimmt.

Schwefel.

D. S. Price (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs während des Schmelzens von Salpeter in einer Leuchtgasflamme bei einem Schwefelgehalt der letzteren etwas Schwefelsäure sich bilde, welche in den unter diesen Umständen vorgenommenen Schwefelbestimmungen einen Fehler veranlassen kann.

Nach Versuchen von Bottomley (2) werden bei dem von Pelouze (3) zur Bestimmung des Schwefels der Schwefelkiese angegebenen Verfahren (Glühen derselben mit 5 Th. kohlens. Natron, 7 Th. chlors. Kali, 5 Th. Chlornatrium und Titrirung des bleibenden Alkaligehalts) Resultate erhalten, welche in den meisten Fällen den Schwefelgehalt um 2 bis 3 pC. zu niedrig angeben, sofern einerseits bei einem Arsengehalt der Kiese das Alkali theilweise auch durch Arsensäure neutralisirt wird, und

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 51; J. pr. Chem. XCII, 499; Zeitschr. anal. Chem. III, 488; Chem. Centr. 1864, 671; Bull. soc. chim. [2] II, 199. — (2) Chem. News IX, 200; Bull. soc. chim. [2] II, 46. — (3) Jahresber. f. 1861, 624.

andererseits nicht der ganze Chlorgehalt des chlors. Kali's im Rückstand bleibt.

A. Girard (1) zeigt, dafs die Trennung freier Schwefelsäure von schwefels. Salzen durch Vermischen der etwas verdampften Lösung mit 5 Vol. Alkohol ungenaue Resultate giebt, sofern die schwefels. Salze in dem schwächeren Alkohol, insbesondere bei Gegenwart freier Säuren, in namhafter Menge löslich sind. Eine schärfere Trennung erreicht man durch Behandlung der zur Trockne verdampften Salzmasse mit absolutem Alkohol, oder, nach H. Rose, durch Ausfällung der freien Schwefelsäure mit kohlens. Baryt.

Schwefelsäure.

J. Spiller (2) beobachtete, dafs in einer schwefelsäurehaltigen wässerigen Lösung von glasartiger Phosphorsäure ein Niederschlag von schwefels. Baryt erst dann entsteht, wenn die Menge des zugesetzten Chlorbaryums vermehrt oder wenn die Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und erwärmt wird. Der Niederschlag (der bisweilen auch nach dem Kochen nicht die ganze Menge der Schwefelsäure enthält) ist flockig und halbdurchsichtig, ähnlich wie der bei Gegenwart von citrons. Alkali sich bildende (3). Eine Auflösung von wasserfreier oder gewöhnlicher Phosphorsäure verhindert die Fällung des schwefels. Baryts nicht, wohl aber die Lösung des (geglühten) pyrophosphors. Natrons in verdünnter Salzsäure. Bleisalze verhalten sich gegen Schwefelsäure, bei Anwesenheit von glasiger Phosphorsäure, wie die Barytsalze.

Lebaigue (4) hat bestätigt, dafs die violette Färbung, welche das Eisenchlorid mit dem Abdampfrückstand des Schwefelammoniums giebt, von unterschwefligs. Am-

Unterschweflige Säure.

(1) Compt. rend. LVIII, 515; Instit. 1864, 108; Bull. soc. chim. [2] I, 459; Dingl. pol. J. CLXXII, 288; Chem. Centr. 1864, 925; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 267; J. pr. Chem. XCV, 62. — (2) Chem. News X, 219. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 569. — (4) J. pharm. [3] XLV, 122; Chem. Centr. 1864, 768.

moniak herrührt (1). Die niedrigeren Oxydationsstufen des Phosphors geben mit Eisenchlorid keine ähnliche Reaction.

Schwefelwasserstoff. E. Filhol (2) macht darauf aufmerksam, dafs bei der volumetrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwassern mit alkoholischer Jodlösung ein den Schwefelwasserstoffgehalt vergröfsernder Fehler dadurch entstehe, dafs namentlich bei warmen alkalischen Wassern sich etwas Jodoform bilde. Er empfiehlt defshalb die Anwendung einer wässerigen Jodlösung und die Zersetzung der alkalischen Bestandtheile des Wassers mittelst Chlorbaryum.

Chlor. A. Genlis (3) empfiehlt, wie schon F. Mohr (4), als haltbares Reagens auf freies Chlor für industrielle Zwecke eine in der Siedehitze bereitete Lösung von 5 Grm. Stärkmehl und 20 Grm. Chlorzink in 100 Grm. Wasser, welche Lösung unter Zusatz von 2 Grm. Jodzink auf 1 Liter zu verdünnen ist.

Fluor. Fr. v. Kobell (5) bestimmt das Fluor in Eisen-Manganphosphaten und anderen leicht zersetzbaren, in Schwefelsäure löslichen Verbindungen aus der Menge von Kieselerde, welche einer bei der Operation dienenden gläsernen Trichterröhre von bekannter Zusammensetzung durch die mit Schwefelsäure entwickelte Fluorwasserstoffsäure entzogen wird. Das abgewogene Mineralpulver wird in einer kleinen flachen Platinschale, die auf einem grofsen Platindeckel steht, mit Schwefelsäure übergossen, mit der genau gewogenen Trichterröhre bedeckt und der Raum zwischen dem aufgebogenen Rande des Deckels und der Glocke des Trichters mit Gypsbrei gefüllt. Ueber die Glasglocke wird ein kupferner Ring und darüber ein

(1) Jahresber. f. 1863, 668. — (2) Bull. soc. chim. [2] II, 45; J. pharm. [3] XLV, 393. — (3) Dingl. pol. J. CLXXII, 316. — (4) Jahresber. f. 1860, 612. — (5) J. pr. Chem. XCII, 385; Bull. soc. chim. [2] III, 70; Chem. News XI, 194.

kupferner Deckel mit eingefügtem Rohr, welches das Glasrohr umgiebt, gestellt, so dafs der ganze Trichter bis zum Ende seiner Röhre mit Metall umgeben ist. Der Apparat wird anfangs gelinde, dann stärker (bis zum Verjagen der Schwefelsäure) erhitzt und nach dem Erkalten das sorgfältig gereinigte Trichterrohr gewogen.

Stickstoff.

W. Gibbs (1) beschreibt zur Bestimmung des Stickstoffs in salpeters. oder salpetrigs. Salzen durch Wägung das nachstehende Verfahren : Eine etwa 6 Zoll lange, schwer schmelzbare und am einen Ende zugeschmolzene Glasröhre wird, nach Ausmessung ihrer Capacität mittelst Quecksilber, sammt dem Kork gewogen und nun mit einer Mischung des zu untersuchenden Salzes mit fein zertheiltem metallischem Kupfer angefüllt. Durch nochmalige Wägung des Rohrs erfährt man das Gewicht und (durch Division dieses Gewichts mit dem spec. Gew.) auch das Volum des angewendeten Kupfers. Nach Anbringung einer gewogenen Chlorcalciumröhre wird das Verbrennungsrohr wie gewöhnlich erhitzt, das offene Ende der Chlorcalciumröhre mittelst des Löthrohrs zugeschmolzen und nach vollkommenem Erkalten beide Röhren für sich gewogen. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs giebt den Gehalt an Feuchtigkeit im Kupfer, sowie den des Wassers im Salz; der Gewichtsverlust des Verbrennungsrohrs giebt den Stickstoffgehalt des Salzes, nach angebrachter Correction für den Sauerstoff der Röhre, die Feuchtigkeit des Kupfers und das Wasser des Salzes. Den vom Kupfer aufgenommenen Sauerstoffgehalt der Röhre findet man annähernd durch Abzug des Volums des Kupfers vom Volum der Röhre und Berechnung des Sauerstoffgehalts des hierdurch gefundenen Luftvolums.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 350; Phil. Mag. [4] XXVII, 537; Chem. News X, 182; N. Arch ph. nat. XX, 349; Zeitschr. Chem. 1865, 18; Chem. Centr. 1864, 912; Zeitschr. anal. Chem. III, 392.

Stickstoff. In reinem Salpeter wurde in dieser Weise genau die theoretische Menge (13,86 pC.) Stickstoff gefunden. Bei dem Verfahren von M. Simpson (1) ist nach Gibbs die Anwendung von Quecksilberoxyd zur Analyse von salpeters. oder salpetrigs. Salzen nicht erforderlich; es genügt, das Salz mit einer hinreichenden Menge von metallischem Kupfer zu mischen und die Mischung in einer Kohlensäureatmosphäre zu erhitzen.

Krocker und E. Dietrich (2) fanden, daſs die von W. Knop (3) angegebene Methode zur Bestimmung des Stickstoffs mittelst einer bromirten alkalischen Lösung von unterchlorigs. Natron namentlich bei Substanzen, die (wie meteorische Wasser) sehr wenig Ammoniak enthalten, ein zu niedriges Resultat gebe. Nach Ihren Versuchen fallen die Bestimmungen genauer aus, wenn man die Ammoniakverbindung durch eine bekannte Menge des bromirten unterchlorigs. Natrons zersetzt und dann den unzersetzt gebliebenen Antheil des letzteren volumetrisch (mittelst arsenigs. Natron und Jodkaliumstärkepapier) ermittelt. Auch Salpetersäure läſst sich in dieser Weise bestimmen, nachdem dieselbe vorher mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure in Ammoniak übergeführt ist.

Salpetersäure. Zur genauen Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser fällt C. Weltzien (4) das verdampfte Wasser ($2^1/_2$ bis 5 Liter) vorsichtig mit kohlens. Natron aus und verfährt mit dem eingetrockneten, aus salpeters. Natron bestehenden Filtrat, nachdem dasselbe mit reducirtem feinzertheiltem metallischem Kupfer gemengt ist, wie bei einer gewöhnlichen directen Stickstoffbestimmung.

A. Ungerer (5) bringt zur Bestimmung der Salpe-

(1) Jahresber. f. 1858, 650. — (2) Zeitschr. anal. Chem. III, 64; Chem. Centr. 1864, 1110. — (3) Jahresber. f. 1860, 631. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 215; im Ausz. Chem. Centr. 1865, 303; Bull. soc. chim. [2] II, 87; Phil. Mag. [4] XXIX, 378. — (5) Dingl. pol. J. CLXXII, 144; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. III, 381; Chem. Centr. 1864, 399.

tersäure nach dem volumetrischen Verfahren von Pelouze die Salpeterprobe sammt der erforderlichen Menge von schwefels. Eisenoxydulammoniak oder weichem Eisendraht, sowie von einigen Grm. doppelt-kohlens. Natron und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in einen Kolben, der mit einem (eine ausgezogene Glasröhre enthaltenden) Kautschuckpfropf verschlossen ist. Man erhitzt nun zum Sieden, bis alles Stickoxyd entfernt ist, läfst nach dem Verschliessen der Glasröhre mittelst eines als Kappe dienenden Kautschuckrohrs erkalten und titrirt sodann die verdünnte Lösung wie gewöhnlich mittelst übermangans. Kali.

Salpetrige Säure.

Zur Nachweisung kleiner Mengen salpetrigs. Salze bei Gegenwart von Substanzen, welche die Bläuung des Jodkaliumstärkekleisters hindern, empfiehlt Schönbein (1) eine durch Mehrfach- Schwefelkalium entfärbte sehr verdünnte Indiglösung (vgl. S. 146). Durch salpetrige Säure wird dieselbe augenblicklich und deutlich gebläut. Vorsicht ist bei der Anwendung dieses Reagens insofern nothwendig, als dasselbe auch gegen einige andere Substanzen dasselbe Verhalten zeigt.

J. Löwenthal (2) findet die Erklärung für die von Feldhaus (3) beobachtete Unbrauchbarkeit des Bleihyperoxyds zur Bestimmung der salpetrigen Säure in dem Umstand, dafs dieses nach irgend einem Verfahren bereitete Oxyd in Berührung mit einer Säure (selbst Essigsäure) stets etwas Gas (Sauerstoff) entwickele.

Kali, Natron.

P. Collier (4) hat eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, um die Fehlergrenzen bei der indirecten Analyse eines Gemenges von Chlornatrium und Chlorkalium auszumitteln. Er fand, dafs die volumetrische Bestimmung des Chlors mit salpeters. Silber, unter Anwendung von

(1) J. pr. Chem. XCII, 151; Bull. soc. chim. [2] II, 437; J. pharm. [3] XLVI, 311. — (2) Zeitschr. anal. Chem. III, 176. — (3) Jahresber. f. 1862, 176. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 344; Chem. News X, 183; Chem. Centr. 1864, 1007.

chroms. Kali als Indicator, so genaue Resultate gebe, als die gewöhnliche Scheidungsmethode des Kaliums und Natriums.

Potasche.

H. Grüneberg (1) empfiehlt, zur Ermittelung des Werths der im Handel vorkommenden Potaschesorten, den Gehalt an kohlens. Alkali volumetrisch mittelst Schwefelsäure, das Chlor mittelst salpeters. Silber und die Schwefelsäure mittelst salpeters. Blei zu bestimmen. Der Gesammtgehalt an Kali wird als Weinstein abgeschieden, das Chlor als Chlorkalium, die Schwefelsäure als schwefels. Kali und der Rest des Kali's als kohlens. Kali berechnet, wo sich der Gehalt an Natron aus der Differenz der Menge des kohlens. Kali's und des volumetrisch bestimmten Alkali's ergiebt. — Gräger (2) ändert die von Ihm (3) erfundene Methode zur Prüfung der Holzasche auf ihren Gehalt an kohlens. Kali dahin ab, daſs Er 6,92 Grm. der Asche mit 20 CC. Wasser und 1 Grm. Kalkhydrat zum Sieden erhitzt und das auf 100 CC. ergänzte Filtrat sammt Waschwasser mittelst Normal-Schwefelsäure titrirt. — P. Esselens (4) beschreibt nachstehendes, von Stas (5) bezüglich seiner Genauigkeit geprüftes Verfahren zur Ermittelung des Kali- und Natrongehalts der Potasche. Man löst 30 Grm. der getrockneten Potasche in Wasser, bringt das Filtrat sammt Waschwasser auf 300 CC., neutralisirt 40 CC. (= 4 Grm. Potasche) mit Salzsäure oder Salpetersäure und vermischt die auf etwa 20 CC. verdampfte Lösung mit 250 CC. einer Lösung von zweifach-weins. Natron, welche mit zweifach-weins. Kali gesättigt ist. Der nach einigen Stunden abgeschiedene, alles Kali enthaltende Weinstein wird 8 bis 10 mal mit einer gesättigten Lösung von zweifach-weins.

(1) Dingl. pol. J. CLXXI, 139; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 61; Zeitschr. anal. Chem. III, 212; Chem. Centr. 1864, 616. — (2) Arch. Pharm. [2] CXVII, 287. — (3) Jahresber. f. 1860, 638. — (4) Instit. 1864, 215; Chem. Centr. 1864, 1006. — (5) Instit. 1864, 174.

Kali gewaschen und zuerst im feuchten Zustande auf dem Filter, dann nach dem Trocknen bei 105 bis 115° nochmals gewogen. Aus der Differenz beider Wägungen ergiebt sich das Gewicht der Lösung, deren Weinsteingehalt (0,34 pC.) von dem Gesammtgewicht der zweiten Wägung abzuziehen ist. Durch Multiplication des Gewichts des Weinsteins mit 0,2508 erfährt man die Gesammtmenge des in 4 Grm. der Potasche enthaltenen Kali's, und zieht man hiervon die Menge ab, welche in Folge besonderer Bestimmung als Chlorkalium und schwefels. Kali vorhanden ist, so ergiebt sich die Quantität des kohlens. Kali's. Ermittelt man endlich das kohlens. Alkali der Potasche volumetrisch mittelst Normalschwefelsäure, so läfst sich auch leicht die Menge des kohlens. Natrons (da die des kohlens. Kali's bekannt ist) berechnen.

Kalk.

J. Fritzsche (1) hat gezeigt, dafs die Bestimmung des Kalks in der Form von Aetzkalk zu sehr genauen Resultaten führt. Oxals. oder kohlens. Kalk werden (bei einem Gewicht von etwa 1 Grm.) durch viertelstündiges Glühen über einer Gaslampe mit mehreren Brennern leicht und vollständig in Aetzkalk verwandelt, dessen Gewicht während des Wägens sich nicht ändert. Auch Fr. Stolba (2) theilt Seine für diese Bestimmungsmethode des Kalks sprechenden Erfahrungen mit.

Kieselsäure.

C. Barfoed (3) erwärmt zur Erkennung der Kieselsäure etwa 0,1 Grm. der Substanz in einem Platintiegel mit $1^1/_2$ bis 2 Th. reinem Kryolith oder Flufsspath und 4 bis 6 Th. concentrirter Schwefelsäure. Bei einem Kieselsäuregehalt trübt sich ein an dem Oehr eines genäherten Platindrahts hängender Wassertropfen durch die Bildung eines Kieselsäurehäutchens.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. VII, 576; J. pr. Chem. XCIII, 385; Zeitschr. anal. Chem. III, 177; Sill. Am. J. [2] XXXIX, 344; Bull. soc. chim. [2] IV, 118. — (2) Dingl. pol. J. CLXXV, 381; Chem. Centr. 1865, 608. — (3) Zeitschr. anal. Chem. III, 289; Chem. Centr. 1865, 367.

Cer-, Lanthan- und Didymoxyd.

Zur Abscheidung und Bestimmung des Cers bei Gegenwart von Lanthan und Didym verdünnt W. Gibbs (1) die mit Schwefel- oder Salzsäure schwach angesäuerte Lösung auf je ein Grm. Oxyd mit 1/2 Liter Wasser und vermischt dieselbe siedendheiſs mit Oxalsäure oder oxals. Ammoniak. Der beim Umrühren aus der erkaltenden Flüssigkeit sich abscheidende, blaſsrothe, körnig-krystallinische Niederschlag wird mit siedendem Wasser gewaschen, nach dem Trocknen bei 100° gewogen und als $CeO, C_2O_3 + 3HO$ in Rechnung gebracht. — Zur Trennung der Oxyde der Cergruppe von Yttererde, Thonerde, Beryllerde, Mangan, Eisen und Uran empfiehlt Gibbs statt des schwefels. Kali's die Anwendung des schwefels. Natrons, sofern die damit erhaltenen schwefels. Doppelsalze der Ceritoxyde in einer gesättigten Lösung von schwefels. Natron ganz unlöslich sind, während die schwefels. Doppelsalze der oben genannten Oxyde sich leicht darin lösen. Man verwandelt demnach die gemengten Oxyde in schwefels. Salze, vermischt dieselben in heiſs gesättigter Lösung (bei Anwesenheit von Eisenoxyd nach vorheriger Reduction desselben mit Schwefelwasserstoff) mit wässerigem und festem schwefels. Natron, wascht die ausgeschiedenen krystallinischen Doppelsalze mit einer gesättigten Lösung von schwefels. Natron und zersetzt dieselben, nach dem Auflösen in heiſser verdünnter Salzsäure, wie oben angegeben bei starker Verdünnung mit oxals. Ammoniak. Aus der von den Doppelsalzen abfiltrirten Flüssigkeit wird, nach der Oxydation des Eisens durch Chlorwasser, die Yttererde durch oxals. Ammoniak gefällt.

Nach A. Popp (2) gelingt die Trennung des Cers

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 354; Chem. News X, 195, 208; Zeitschr. Chem. 1865, 15; J. pr. Chem. XCIV, 124; Chem. Centr. 1864, 990; Zeitschr. anal. Chem. III, 394, 397. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 359; N. Arch. ph. nat. XXI, 187; Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 419; Phil. Mag. [4] XXIX, 376.

Cer-, Lanthan- und Didymoxyd.

von Lanthan und Didym leicht und vollständig, wenn man die verdünnte nicht zu saure salzs. Lösung der Oxyde mit essigs. Natron vermischt und nach dem Einleiten von überschüssigem Chlor zum Sieden erhitzt. Es entsteht ein hellgelber, lanthan- und didymfreier (?) hydratischer Niederschlag (wie Popp vermuthet Cersuperoxyd, CeO_2), der bei Anwesenheit von Essigsäure beim Erkalten sich wieder löst, in der Siedehitze aber von Neuem sich bildet. Er ist siedendheiſs abzufiltriren und mit siedendem Wasser auszuwaschen. Einfacher ist es, die annähernd neutralisirte und mit einer genügenden Menge von essigs. Natron vermischte Lösung der Ceritoxyde mit einem Ueberschuſs von unterchlorigs. Natron eine Zeit lang zu kochen, bis das Filtrat bei erneutem Zusatz von unterchlorigs. Natron nicht mehr getrübt wird (vgl. auch S. 195).

A. Damour und H. Sainte-Claire Deville (1) haben bei der im mineralogischen Theil dieses Berichts erwähnten Analyse des Parisits zur Trennung des Cers, Lanthans und Didyms das nachstehende Verfahren befolgt. Das zur Entziehung von etwas beigemengtem kohlens. Kalk vorläufig mit kalter Essigsäure behandelte Mineral wurde in der Kälte in Salpetersäure gelöst und die hierbei zurückbleibenden Schuppen von Fluorcalciumcerium, nach dem Wiegen mit Schwefelsäure zerlegt, aus der salzs. Lösung das Ceroxydul mit Ammoniak gefällt und als Ceroxyduloxyd gewogen. Aus der von den Fluormetallen abfiltrirten salpeters. Lösung wurden die Oxyde mit Aetzkali gefällt, ausgewaschen, in concentrirter Kalilauge vertheilt mit Chlorgas behandelt und das ungelöst bleibende citrongelbe Ceroxyd nach dem Abfiltriren, Lösen in Salzsäure und Fällen mit oxals. Ammoniak ebenfalls als Ceroxyduloxyd bestimmt. Die das Lanthan, Didym und

(1) Compt. rend. LIX, 270; Instit. 1864, 269; Bull. soc. chim. [2] II, 339; Chem. News X, 280.

Cer-, Lanthan- und Didymoxyd.

etwas Kalk enthaltende Flüssigkeit wurde mit oxals. Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag nach dem Glühen gewogen, mit verdünnter Salpetersäure digerirt und das hierbei noch ungelöst bleibende Ceroxyd der Hauptmenge zugefügt. Die violettrothe Lösung des salpeters. Lanthans und Didyms wurde mit Ammoniak gefällt, die Oxyde vom Kalk abfiltrirt und nach ihrer Umwandlung in salpeters. Salze in einer flachen Platinschale einige Minuten auf 400 bis 500° erhitzt. Beim Behandeln der theilweise zersetzten Masse blieb nun ein flockiges Pulver (basisch-salpeters. Didymoxyd, $4\,DiO, NO_5, 5\,HO$) ungelöst; dasselbe wurde abfiltrirt und die verdampfte Lösung noch dreimal in derselben Weise behandelt, bis nur farbloses salpeters. Lanthanoxyd in Lösung ging. Das Lanthan- wie das Didymoxyd wurden nach starkem Glühen der salpeters. Salze gewogen. Die Bestimmung des Didymoxyds fällt bei diesem Verfahren um etwa 5 bis 6 pC. zu hoch, die des Lanthanoxyds demnach entsprechend zu niedrig aus. Beide Oxyde lösen sich nach starkem Glühen unter Ammoniakentwickelung in einer concentrirten Lösung von salpeters. Ammoniak; das Didymoxyd nur etwas langsamer.

Thorerde.

R. Hermann (1) gründet auf die schon von Chydenius (2) beobachtete Fällbarkeit der Thorerde durch unterschwefligs. Natron eine Scheidungsmethode derselben von den Oxyden der Cergruppe. Ein in 30 Th. Wasser gelöstes Gemenge von schwefels. Ceroxydul, -Lanthanoxyd und -Didymoxyd (oder auch die einzelnen Salze) giebt, mit 4 Th. unterschwefligs. Natron zum Sieden erhitzt, einen weifsen Niederschlag des (in etwa 60 Th. siedenden Wassers löslichen) Doppelsalzes $3\,(RO, S_2O_2) + NaO, S_2O_2 + 2\,HO$; bei Anwendung von 100 Th. Wasser entsteht unter denselben Umständen keine Fällung. Eine Lösung

(1) J. pr. Chem. XCIII, 106; Bull. soc. chim. [2] III, 187. — (2) Jahresber. f. 1863, 194.

Thorerde.

von 1 Th. neutraler schwefels. Thorerde in 100 Th. Wasser giebt dagegen mit 4 Th. unterschwefligs. Natron einen in der Hitze sich vermehrenden Niederschlag von (beim Glühen reines Oxyd hinterlassender) unterschwefligs. Thorerde; in Lösung bleiben auf 1000 Th. Wasser nur 0,85 Thorerde und bei Anwesenheit von Salzen noch etwas weniger. Hermann empfiehlt deſshalb aus Lösungen, welche gleichzeitig Thorerde und die Basen der Cergruppe enthalten, die Oxyde gemeinschaftlich mit schwefels. Kali auszufällen, die in heiſser verdünnter Salzsäure gelösten Doppelsalze mit Ammoniak zu zersetzen und die Oxyde durch vorsichtiges Erhitzen in neutrale schwefels. Salze zu verwandeln. 10 Th. dieser letzteren löst man dann in 1000 Th. Wasser und erhitzt mit 40 Th. unterschwefligs. Natron zum Sieden, wo die Thorerde als unterschwefligs. Salz niederfällt, das nach dem Glühen gewogen wird. Man berechnet aus dem Gewicht der Thorerde (unter der Annahme, daſs auf 1000 Th. Wasser 0,83 Th. der Erde gelöst blieben) die Zusammensetzung des Salzgemenges und ermittelt durch einen Controlversuch die Menge der Thorerde, die aus einem nach dem berechneten Verhältniſs zusammengesetzten Gemenge von schwefels. Thorerde und -Ceroxydul wirklich erhalten wird. Die Differenz der gefundenen und der wirklich angewendeten Menge ist dem Gewicht des ersten Versuchs zuzuzählen.

Titansäure.

Pisani (1) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der Titansäure, welches sich auf ihre Reducirbarkeit in saurer Lösung durch Zink zu Sesquioxyd und die Oxydirbarkeit des letzteren durch übermangans. Kali gründet. Man löst die Titansäure in Salzsäure (bei Anwesenheit von Schwefelsäure nach vorgängiger Ausfällung mit Ammoniak und Auswaschen durch Decantiren), erwärmt die

(1) Compt. rend. LIX, 298; Bull. soc. chim. [2] II, 358; Chem. News X, 218; Chem. Centr. 1865, 289; N. Arch. ph. nat. XXII, 348.

Titansäure. Lösung bei möglichstem Luftabschlufs (in einem Kolben, auf welchen eine ausgezogene Röhre gesetzt ist) mit metallischem Zink, bis die Färbung der Flüssigkeit nicht mehr zunimmt, und vermischt sie dann, nach dem Verdünnen mit gekochtem und wieder erkaltetem Wasser, mit einer titrirten Lösung von übermangans. Kali bis zum Auftreten der rosenrothen Farbe. Auf je ein Aeq. Eisen, welchem das übermangans. Kali entspricht, berechnet man ein Aeq. Titansäure. Ein Gemenge von Titansäure und Zirkonerde wird zuerst mit zweifach-schwefels. Kali oder Schwefelsäure aufgeschlossen und nach der Bestimmung des Titans in vorstehender Weise die Zirkonerde aus der Gewichtsdifferenz gefunden. Eisenoxyd wird durch Zink vor der Titansäure reducirt und Eisenoxydul durch übermangans. Kali nach derselben oxydirt. Will man dieselben neben einander bestimmen, so fügt man übermangans. Kali bis zum Verschwinden der violetten Farbe zu und bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Schwefelcyankalium sich zu färben beginnt. Das verbrauchte übermangans. Kali giebt die Titansäure. Durch weiteren Zusatz erhält man dann die Menge des Eisens. Man kann auch das Eisenoxyd durch schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff (welche auf Titansäure nicht einwirken) reduciren und für sich volumetrisch bestimmen. In einem Gemenge von Titansäure, Zirkonerde und Eisenoxyd bestimmt man, nach dem Wägen und Aufschliefsen mittelst zweifach-schwefels. Kali, erstere und letzteres auf die eben beschriebene Weise und erfährt dann die Zirkonerde aus der Differenz. Einen Gehalt der Titansäure an Zirkonerde erkennt man daran, dafs die mittelst Zink reducirte Lösung, bei Anwesenheit der letzteren, Curcumapapir orangegelb färbt und durch schwefels. Kali gefällt wird. War die Titansäure nicht reducirt, so färbt sie Curcumapapier braun und erzeugt mit schwefels. Kali ebenfalls einen Niederschlag.

Molybdänsäure.

Eine schwach salpeters. Lösung von Molybdänsäure giebt, nach M. Siewert (1), mit einer wässerigen Lösung von xanthogens. Kali bei sehr starker Verdünnung einen hellgelben bis fleischfarbenen Niederschlag, der nach wenigen Augenblicken, besonders beim Schütteln, prächtig violett wird; aus concentrirteren Lösungen scheidet sich sofort ein fast schwarzer, zusammenbackender Niederschlag ab. Die wegen ihrer harzartigen Beschaffenheit nur schwierig im reinen Zustand darstellbare Verbindung ist nach dem Trocknen im leeren Raum schwarz und noch wasserhaltig; sie macht auf Papier einen zuerst violetten, dann grünen Fettfleck, riecht unangenehm und bildet bei 80 bis 90° violette Dämpfe. Die Analyse entspricht der Formel $C_3H_6MoO_3S_2 = \left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)MoO\end{matrix}\right\}S_2 + {}^1/_2\,H_2O$. Die auf der Bildung dieser Verbindung beruhende Reaction ist so empfindlich, dafs eine nur 0,000002 Grm. Molybdänsäure enthaltende Lösung noch eine, allerdings bald verschwindende, rosenrothe Färbung zeigt.

Mangan.

R. Fresenius (2) hat sich durch Versuche überzeugt, dafs die von E. Lenssen (3) zur volumetrischen Bestimmung des Mangans angegebene, auf der Reduction von Ferridcyankalium beruhende Methode insbesondere in den Fällen gute Dienste leistet, wo es sich um eine gröfsere Anzahl von Bestimmungen und um einen nicht zu geringen Gehalt an Mangan handelt.

Arsen.

Hellwig (4) beschreibt in einer Abhandlung „über die Anwendung des Mikroscops in der Toxicologie“ das von Ihm angewendete Verfahren, um sehr kleine Mengen arseniger Säure von einer Glas- oder Porcellanfläche auf den darüber gelegten erwärmten Objectträger zu subliminiren und an der characteristischen Form zu erkennen.

(1) Zeitschr. für d. ges. Naturw. XXIII, 5. — (2) Zeitschr. anal. Chem. III, 209. — (3) Jahresber. f. 1860, 655. — (4) Zeitschr. anal. Chem. III, 58; Chem. Centr. 1864, 1068; J. pharm. [3] XLVI, 459.

Arsen. Ein reiner oder antimonhaltiger Arsenspiegel liefert hierbei ein Sublimat von octaëdrischer arseniger Säure, während aus einem reinen Antimonspiegel sich nichts auf die Glasplatte verflüchtigt.

W. B. Herapath (1) theilt das von Ihm angewendete Verfahren mit, um in gerichtlichen Fällen das im Marsh'schen Apparat entwickelte Gas gleichzeitig auf einen Gehalt an Arsen, Antimon, Schwefel und Phosphor zu prüfen. Er leitet das mittelst der salzs„ mit Weingeist versetzten Lösung entwickelte und getrocknete Gas zuerst (zur Prüfung auf Arsen und Antimon) durch stellenweise erhitzte Glasröhren, dann (zur Erkennung von Schwefelwasserstoff) durch eine Flasche, welche Streifen von mit Nitroprussidnatrium und Ammoniak getränktem Papier enthält und zuletzt (zur Prüfung auf Phosphor) durch eine ammoniakalische Lösung von salpeters. Silber. Statt der letzteren empfiehlt Herapath auch, das Gas zu verbrennen und die in einem abgekühlten Gefäfs condensirten Verbrennungsproducte auf Phosphorsäure zu untersuchen.

J. M. Scherer (2) hat gezeigt, dafs bei der Behandlung von etwas Schwefelarsen enthaltendem Goldschwefel mit heifser Salzsäure bei weitem der gröfsere Theil des Schwefelarsens ungelöst bleibt. Digerirt man den Goldschwefel (oder den aus irgend einer anderen Antimonverbindung mittelst Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag) mit kohlens. Ammoniak, so liefert das mit etwas kohlens. Natron verdampfte und mit Cyankalium und kohlens. Natron im Kohlensäurestrom erhitzte Filtrat bei dem geringsten Arsengehalt einen deutlichen Metallspiegel. Eine Lösung von arseniger Säure in 200000 Th. Wasser giebt bei vorsichtigem Verfahren mit salpeters. Silber und Ammoniak noch eine schwache, aber deutliche Reaction; eine mit etwas Salzsäure angesäuerte Lösung von arseniger

(1) Chem. News X, 163. — (2) Zeitschr. anal. Chem. III, 200.

Säure in 640000 Th. Wasser giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas nach 24 bis 36 Stunden noch eine gelbe Fällung, während die Bildung von Kupferoxydul durch Erwärmen einer Lösung von arseniger Säure mit wenig schwefels. Kupferoxyd und Kali bei einer stärkeren Verdünnung als 1 : 13500 nicht mehr deutlich ist. Die Reaction von Reinsch (Erhitzen der mit Salzsäure versetzten Lösung der arsenigen Säure mit blankem Kupfer) tritt mit 20 CC. Flüssigkeit bei einer Verdünnung von 1 : 120000 und bei viertelstündigem Kochen selbst bei 1 : 250000 noch deutlich ein.

Antimon.

Die von Tookey (1) zur quantitativen Trennung des Zinns vom Antimon vorgeschlagene Ausfällung des letzteren mittelst Eisen liefert, nach Versuchen von W. L. Clasen (2), namentlich in dem Fall gute Resultate, wenn während der Fällung viel Zinn neben dem Antimon zugegen war, indem sich andernfalls ein Theil des gefällten Antimons in der Säure wieder löst. Es ist demnach nothwendig, vor der Auflösung der Legirung eine gewogene Menge Zinn (etwa das 8 bis 10fache des Antimons) zuzusetzen, die dann bei Bestimmung des Zinns abgezogen wird. Zur Fällung läfst sich dünner Claviersaitendraht anwenden und das Auswaschen des (nach dem Trocknen bei 100° zu wägenden) Antimons geschieht am besten mit heifsem, anfangs mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser, zuletzt mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Aether. Da nach weiteren Versuchen Clasen's das ausgefällte pulverige Antimon, namentlich in verdünnter Salzsäure, nicht unerheblich löslich ist, so ist es bei Ausführung der Methode rathsam, in die nahe zum Sieden erhitzte Lösung so lange Eisendraht zu bringen, als derselbe sich noch löst. Nach Ausfällung des Antimons und

(1) Jahresber. f. 1862, 600. — (2) J. pr. Chem. XCII, 477; Bull. soc. chim. [2] II, 448.

völliger Lösung des Eisens prüft man die abgegossene und mit noch etwas Salzsäure versetzte Flüssigkeit, ob durch metallisches Eisen eine weitere Abscheidung von Antimon erfolgt.

Zink.

Mathelin (1) beschreibt die von Ihm angewendete Vorrichtung zur Bestimmung des Zinks auf trockenem Wege. Das Zinkerz wird in einer Röhre von feuerfestem Thon bei sehr hoher Temperatur zuerst geröstet, dann (nach dem Wiegen) mittelst Leuchtgas reducirt und, nach der Verflüchtigung des Zinks, der nochmals geröstete Rückstand wieder gewogen.

E. Jacob (2) vermischt bei Zinkoxydbestimmungen, um einen dichten, leicht auswaschbaren Niederschlag zu erhalten, die Zinklösung bei 60 bis 80° mit kleinen Portionen von kohlens. Natron bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags, und kocht dann, nach dem Entweichen der Kohlensäure, mit einem Ueberschufs des kohlens. Natrons.

M. Galletti (3) bedient sich zur volumetrischen Bestimmung des Zinks (und auch des Kupfers) einer im Liter 32,485 Grm. Ferrocyankalium enthaltenden Lösung. 100 CC. derselben entsprechen nach der Gleichung : $FeCy_3K_2 + 2ZnCl = 2KCl + FeCy_3Zn_2$ 1 Grm. Zink; sie erzeugt in einer ammoniakalischen, mit Essigsäure angesäuerten Lösung, welche nur $^1/_{300000}$ Zink enthält, noch einen deutlich sichtbaren Niederschlag. Man löst $^1/_2$ bis 1 Grm. des Zinkerzes in Königswasser (Blende zweckmäfsiger zuerst in starker Salpetersäure), verjagt den Säureüberschufs (bei einem Bleigehalt unter Zusatz von etwas Schwefelsäure) und erhitzt die verdünnte, mit Ammoniak übersättigte Lösung zur Abscheidung des Eisenoxyds einige Minuten zum Sieden. Das etwa 300 CC.

(1) Instit. 1864, 397; Bull. soc. chim. [2] IV, 86. — (2) Dingl. pol. J. CLXXIV, 382. — (3) Bull. soc. chim. [2] II, 83; J. pharm. [3] XLVI, 284; J. pr. Chem. XCIV, 398.

Zink.

betragende Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und der Zinkgehalt mittelst der obigen Normallösung ermittelt. Der Niederschlag scheidet sich am besten in der häufig zu schüttelnden und auf etwa 40° erwärmten Flüssigkeit ab. Das Ende der Operation (ein kleiner Ueberschufs des Fällungsmittels) wird an dem Eintreten einer milchichten Beschaffenheit der Flüssigkeit erkannt. Galletti empfiehlt, die Bestimmungen doppelt auszuführen; einmal unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses an Ferrocyankalium, und dann, zur Controle, unter Zusatz von nahezu dem ganzen, bei dem ersten Versuch verbrauchten Volum der Normallösung auf einmal.

Stadler (1) ändert das von Künzel (2) beschriebene volumetrische Verfahren zur Bestimmung des Zinks in der Art ab, dafs er die Lösung des Erzes in Königswasser mit Ammoniak übersättigt und vor dem Filtriren einige Tropfen von salpeters. Natron zufügt. Es werde hierdurch alles in die ammoniakalische Lösung übergegangene Mangan und Blei (nicht aber das Zink) gefällt und das Filtrat gebe dann mit Schwefelnatrium einen rein weifsen Niederschlag.

Zinn.

Zur Ermittelung des Zinns schmilzt Cl. Winkler (3) das zuerst für sich, dann unter Zusatz von Kohle zur Entfernung von Schwefel, Arsen und Antimon geröstete Erz mit zweifach-schwefels. Kali und behandelt nun den Rückstand mit heifser Salzsäure und Wasser (zur Entfernung von Eisen, Mangan und Kupfer), zuletzt mit Kali oder Ammoniak (zur Entziehung der Wolframsäure). Der ungelöst bleibende Theil (Zinnoxyd und Kieselsäure) wird mit 1 Th. Kupferoxyd und mit 2 bis 3 Th. eines Gemenges von 2 Th. wasserfreiem kohlens. Natron, 1 Th. Stärkmehl und $^1/_4$ Borax unter einer Decke von Kochsalz und

(1) J. pr. Chem. XCI, 318; Chem. Centr. 1864, 815. — (2) Jahresber. f. 1863, 693. — (3) Aus der berg- und hüttenm. Zeitung III (1864) in Bull. soc. chim. [2] II, 142; Chem. News IX, 193.

Holzkohle eine Stunde lang in der Weifsglühhitze geschmolzen und das reducirte, aus Zinn und Kupfer bestehende Metall gewogen. Das Gewicht des ersteren erfährt man durch Abzug des (als Oxyd zugesetzten) Kupfers.

Thallium.

Die zweckmäfsigste Form zur Bestimmung des Thalliums ist, nach G. Werther (1), das Jodür, TlJ. Dasselbe ist völlig luftbeständig und unveränderlich bei der Temperatur, bei welcher es gewogen wird. Es ist sehr schwerlöslich in Wasser (vgl. S. 248), unlöslich in Salzlösungen (namentlich auch in Jodkalium), in Weingeist von 92 pC. und in wässerigem Ammoniak, aber merklich löslich in Wasser, welches freie Säuren oder fixe Alkalien enthält. Beim Vermischen der heifsen ammoniakalischen Lösung eines Thalliumoxydulsalzes mit Jodkalium scheidet sich das Thalliumjodür sogleich als käsiger Niederschlag ab, der nach mehrstündigem Stehen abzufiltriren und mit Weingeist oder, wenn diefs nicht zulässig ist, mit Ammoniak auszuwaschen ist. Es wird nach dem Trocknen bei 115° sammt dem Filter gewogen. Auch als schwefels. Salz läfst sich das Thallium bestimmen, jedoch nicht mit der Sicherheit wie als Jodür. Das schwefels. Thalliumoxydul erträgt in einer Platinschale bei Tage sichtbare dunkele Rothgluth ohne merkliche Verflüchtigung, die aber sogleich eintritt, wenn die Temperatur zum hellen Rothglühen gesteigert wird. Chlorsilber oder schwefels. Baryt, welche aus einer Thallium enthaltenden Lösung gefällt sind, lassen sich durch Waschen nur äufserst schwierig von den letzten Spuren des anhängenden Thalliumsalzes befreien. Die Anwendung des Platinchlorids zur Bestimmung des Thalliumoxyduls hat den Uebelstand, dafs das weifslich-gelbe, äufserst fein zertheilte Doppelsalz

(1) Zeitschr. anal. Chem. III, 1; J. pr. Chem. XCIII, 398; Chem. Centr. 1864, 987; J. pharm. [3] XLVI, 306.

beim Auswaschen mit Wasser oder Weingeist durch das Filter geht. In den Salzen des Thalliumtrioxyds läfst sich das Oxyd durch Ausfällen mit Ammoniak und Sammeln auf einem gewogenen Filter mit hinreichender Genauigkeit bestimmen und die Trennung der Oxydulsalze von den Trioxydsalzen gelingt, wenigstens bei den Chlor- und Schwefelsäureverbindungen, eben so gut als mit Platinchlorid, in der Art, dafs man zuerst durch Ammoniak das Trioxyd ausfällt und dann aus dem heifsen verdünnten Filtrat durch Jodkalium das Oxydul. Die Trioxydsalze werden durch Jodkalium in Jod und Jodür zerlegt.

Eisen.

E. J. Chapman (1) zeigt, dafs eine schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtung von Griffin, wonach dünner Eisendraht der Löthrohrflamme eine hellgrüne Färbung ertheile, für alle hellfarbigen, harten und eine Spur Phosphor enthaltenden Drahtsorten gültig ist; weicher, schwerer schmelzbarer Eisendraht färbt die Flamme nicht.

Nach J. Natanson (2) lassen sich die kleinsten Spuren von Eisenoxydsalzen noch deutlich nachweisen, wenn man die mit Schwefelcyankalium versetzte und dadurch kaum in der Farbe veränderte Lösung mit Aether schüttelt. Derselbe färbt sich durch Auflösung des gebildeten Schwefelcyaneisens rosenroth und bei etwas gröfseren Mengen des Eisensalzes blutroth. — Erlenmeyer (3) bemerkt hierzu, dafs eine sehr verdünnte Lösung von Eisenchlorid auf Zusatz von einem Tropfen concentrirten Schwefelcyankaliums bisweilen ganz farblos bleibe und sich auch mit Aether erst dann deutlich färbe, wenn der Flüs-

(1) Chem. News IX, 180. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 246; J. pr. Chem. XCII, 384; Dingl. pol. J. CLXXII, 464; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 637; Chem. Centr. 1864, 1104; Zeitschr. anal. Chem. III, 370; J. pharm. [3] XLVI, 76; Bull. soc. chim. [2] III, 128 (vgl. auch C. Claus im Jahresber. f. 1856, 443). — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 637; Dingl. pol. J. CLXXV, 84.

Eisen.

sigkeit Salzsäure und noch etwas Schwefelcyankalium zugefügt werde. Die purpurrothe Farbe der ätherischen Lösung verschwindet vollständig durch viel Schwefelcyankalium oder durch weins. Natronkali, zum gröſseren Theil auch durch essigs. Natron.

O. Baeber (1) hat gefunden, daſs das durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge von der Thonerde getrennte Eisenoxyd durch anhaltendes Waschen mit heiſsem Wasser von einem Gehalt an Alkali vollkommen befreit werden kann.

Die Scheidung des Eisenoxyds und der Thonerde von anderen Basen geschieht, nach G. Werther (2), bei Anwesenheit von Mangan am zweckmäſsigsten mittelst essigs. Natrons; bei Abwesenheit von Mangan auch durch Uebersättigen mit Ammoniak und Kochen bis zur Entfernung des letzteren. Die Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde wird am besten mit unterschwefligs. Natron mit der Vorsicht ausgeführt, daſs man nicht zu früh erhitzt und das Kochen nicht eher unterbricht, bis keine Spur von schwefliger Säure sich mehr entwickelt. Zur raschen Bestimmung des Eisenoxyduls neben Eisenoxyd in Silicaten erwärmt man das gepulverte Mineral in einem etwa 5 CC. hohen und 3 CC. weiten, bedeckten Platintiegel mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1,6 bis 1,7) und ziemlich concentrirter Fluſssäure, bis sich keine flockigen Dämpfe mehr entwickeln, wirft dann einige Stücke reinen Kalkspaths in den Tiegel und verdünnt während des Erkaltens mit ausgekochtem Wasser, so daſs der Tiegel zu $^3/_4$ voll ist. Unter Umrühren mit einem Platindraht ermittelt man nun mittelst übermangans. Kali's das Eisenoxydul volumetrisch.

Roheisen und Stahl.

C. Morfit (3) beansprucht die Priorität des von

(1) In der S. 691 angef. Abhandl. — (2) In der S. 681 angef. Abhandl. — (3) Bull. soc. chim. [2] II, 245. — F. Leblanc bemerkt hier, daſs Berthier schon 1833 Jod und Brom zur Analyse des Roheisens verwendet habe und daſs wahrscheinlich die zweckmäſsigste

Eggertz (1) zur Bestimmung des Kohlenstoffs (mittelst Jod) im Roheisen beschriebenen Verfahrens, sofern es im Wesentlichen übereinstimme mit dem von Ihm und Booth (2) früher beschriebenen. — L. Rinman (3) fand bei einer vergleichenden Prüfung des von Weyl (4) zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Spiegeleisen angewendeten Verfahrens, daſs dasselbe bei Stahl einen zu niedrigen Gehalt an Kohlenstoff ergebe. — H. Hahn (5) hat gezeigt, daſs bei der Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen mittelst einer neutralen Lösung von Kupferchlorid sich (wahrscheinlich in Folge galvanischer Einwirkung des abgeschiedenen metallischen Kupfers auf noch ungelöstes Eisen) ein Gas entwickelt, welches Kohlenwasserstoffe beigemengt enthält. Die Methode ist demnach nicht so genau, als gewöhnlich angenommen wird.

Kobalt.

Nach Versuchen von A. Remelé (6) bewirkt ätzendes Kali in einer alkoholischen Auflösung von salpeters. Kobaltoxydul bei 60 bis 80° sogleich die Fällung von dunkelbraunem, pulverigem Kobaltsesquioxydhydrat, während aus einer Lösung von salpeters. Nickeloxydul unter denselben Umständen nur Nickeloxydulhydrat niedergeschlagen wird. Auflösungen von Kobaltoxydul oder -Oxyd geben, nach demselben Chemiker (7), mit Ferridcyankalium braunrothe, in der Siedehitze dunkelgrün werdende Niederschläge; Ferrocyankalium fällt dagegen das Kobaltoxydul graugrün, das Kobaltoxyd schmutzigblau, und beide Niederschläge werden in der Siedehitze (letzterer unmittelbar, ersterer bei Luftzutritt) schön dunkelblau. Am deutlichsten treten diese Reactionen mit der salzs. Lösung ein.

Methode zur Bestimmung der (unverbundenen) Kohle im Roheisen die von H. Deville (Glühen des Eisens in einem Strom von salzs. Gas) sei. — (1) Jahresber. f. 1863, 690. — (2) In der im Jahresber. f. 1858, 673 citirten Abhandl. — (3) Zeitschr. anal. Chem. III, 386; Chem. Centr. 1865, 368. — (4) Jahresber. f. 1861, 818. — (5) In der S. 264 angef. Abhandl. — (6) Zeitschr. anal. Chem. III, 318; Chem. Centr. 1865, 424. — (7) Zeitschr. anal. Chem. III, 319; Chem. Centr. 1865, 454.

Kobalt.

Salvétat (1) bestimmt das Kobalt, indem er das auf gewöhnliche Weise ausgefällte Oxyd mit etwa 4 Th. Thonerde, oder besser mit einem, eine bekannte Menge Thonerde zurücklassenden Thonerdesalz (schwefels. Thonerde) glüht. Das Mehrgewicht ist als Kobaltoxydul zu berechnen. Man löst zweckmäfsig das Gemenge von Thonerde und Kobaltoxyd vor dem Glühen in dem Tiegel selbst, in etwas Salpetersäure, oder bei Anwendung von schwefels. Thonerde in angesäuertem Wasser.

Cl. Winkler (2) hat eine Methode zur volumetrischen Bestimmung des Kobalts bei Gegenwart von Nickel angegeben, welche darauf beruht, dafs aus einer mit Quecksilberoxyd versetzten Lösung von Kobaltchlorür durch übermangans. Kali unter Entfärbung des letzteren sofort alles Kobalt als Kobaltoxydhydrat abgeschieden wird, während Nickelchlorür unter denselben Umständen unverändert bleibt. Mittelst dieser Reaction läfst sich noch 1 Th. Kobalt neben 1000 Th. Nickel mit Sicherheit nachweisen und bestimmen. Bei Ausführung der Methode wird vorerst, zur Ermittelung des Gesammtgehalts von Kobalt und Nickel, ein aliquoter Theil der verdünnten und von allen fremden schweren Metallen befreiten Lösung siedend mit Barytwasser gefällt, die salzs. Lösung der ausgewaschenen Oxyde mit Schwefelsäure verdampft und (nach dem Abfiltriren von etwa ausgeschiedenem schwefels. Baryt) die geglühten schwefels. Salze gewogen. Oder man bestimmt beide Metalle volumetrisch nach dem von Künzel (3) angegebenen Verfahren. — Zur Ermittelung des Kobalts allein wird ein anderer, dem Volum nach bekannter Theil der Kobaltnickellösung (bei Anwesenheit von Schwefelsäure nach

(1) Compt. rend. LIX, 292; Bull. soc. chim. [2] II, 354; J. pr. Chem. XCIII, 64; Dingl. pol. J. CLXXIV, 40; Chem. Centr. 1865, 304. — (2) J. pr. Chem. XCII, 449; Zeitschr. anal. Chem. III, 265; Chem. Centr. 1865, 408; Dingl. pol. J. CLXXIV, 295; Bull. soc. chim. [2] II, 447. — (3) Jahresber. f. 1863, 693.

vorherigem Zusatz von Chlorbaryum) in der Kälte mit aufgeschlämmtem gefälltem Quecksilberoxyd vermischt und nun unter Umrühren so lange eine Lösung von übermangans. Kali (deren Wirkungswerth vorher mittelst einer reinen Kobaltlösung in gleicher Weise festgestellt ist) zugetröpfelt, bis die letzten Tropfen die ganze Flüssigkeit bleibend zwiebelroth färben. Das Absetzen des ausgeschiedenen Kobaltoxydhydrats wird durch zeitweiliges weiteres Zufügen von Quecksilberoxyd erleichtert. Nach Beendigung des Versuchs enthält die Lösung lediglich Nickel, ohne eine Spur von Kobalt; dem Niederschlag ist jedoch etwas Nickeloxydul beigemengt. Die von Winkler mitgetheilten Control-Analysen sind von hinreichender Genauigkeit.

Nickel.

O. L. Erdmann (1) bestätigt eine Beobachtung von Künzel, wonach eine dem gelben unlöslichen salpetrigs. Kobaltoxydkali sehr ähnliche Nickelverbindung existirt. In völlig kobalt- oder kalkfreien Nickellösungen entsteht bei reichlichem Zusatz von salpetrigs. Kali ein rothbrauner Niederschlag des von Fischer beschriebenen löslichen salpetrigs. Nickeloxydkali's. Setzt man aber zu einer Lösung dieses Salzes (oder überhaupt zu einer Mischung von Nickelchlorür und salpetrigs. Kali) Chlorcalcium, so bildet sich sofort ein gelber krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem Wasser leicht mit grüner Farbe löslich ist. Wie der Kalk so veranlassen auch Baryt und Strontian unter den angegebenen Bedingungen gelbe oder rothgelbe, baryt- oder strontianhaltige Niederschläge, welche sich aus heifsen Lösungen in mikroscopischen Würfeln oder Combinationen derselben mit Octaëderflächen absetzen. Es kann hiernach die Trennung von Kobalt und Nickel bei Anwesenheit von Kalk, Baryt oder Strontian nicht durch salpetrigs. Kali geschehen,

(1) Zeitschr. anal. Chem. III, 161.

wohl aber in Lösungen, welche von diesen Basen frei sind.

Nach Beobachtungen von Wolcott Gibbs (1) sind die aus *Nickel-* und *Kobalt*salzen durch Einfach-Schwefelnatrium in der Siedehitze gefällten Schwefelmetalle vollkommen beständig und verändern sich auch beim Waschen mit kochendem Wasser und beim Trocknen nicht. Es ist zweckmäſsig, die Mischung vor dem Filtriren mit einigen Tropfen Essigsäure anzusäuern.

Uran. Fr. Stolba (2) gründet die Trennung des Uranoxyds von den Alkalien auf die Löslichkeit des kieselfluſss. Uranoxyds in Weingeist. Er löst die Verbindung des Uranoxyds mit Kali oder Natron (oder überhaupt alkalihaltige, in Weingeist lösliche Uranoxydsalze) unter gelindem Erwärmen in 3 bis 5 procentiger wässeriger Kieselfluſssäure, vermischt die Lösung nach dem Erkalten mit 3 bis 4 Vol. Weingeist von 75 bis 80 pC. und läſst die Flüssigkeit an einem vor directem Sonnenlicht geschützten Ort sich klären. Der Niederschlag von Kieselfluoralkalimetall wird dann auf ein dichtes, mit Weingeist benetztes Filter gebracht, nach dem Auswaschen mit Weingeist mit 200 bis 300 CC. heiſsen Wassers angerührt und nun die Kieselfluſssäure (3) mittelst Normalkalilauge (bei kleinen Mengen auch mit Kalkwasser) volumetrisch ermittelt. Will man auch das Uranoxyd bestimmen, so wird das weingeistige Filtrat verdunstet, der Rückstand mit Schwefelsäure erhitzt und das schwefels. Salz, nach der Lösung in etwas Salpetersäure in bekannter Weise behandelt. Bei obigem Verfahren ist die Anwesenheit von Salpetersäure

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 350. — (2) Zeitschr. anal. Chem. III, 71; Chem. Centr. 1864, 1053. — Bezüglich einer ausführlicheren Mittheilung von Stolba (Zeitschr. anal. Chem. III, 298; J. pr. Chem. XCIV, 24; Bull. soc. chim. [2] IV, 116) über die Bedeutung der Kieselfluſssäure für die chemische Analyse verweisen wir auf die Abhandlung. — (3) Jahresber. f. 1863, 677.

oder Salzsäure ohne merklichen Einfluſs auf das Resultat; Schwefelsäure bedingt aber, da das schwefels. Uranoxyd in Weingeist unlöslich ist, einen kleinen Verlust. Das Uranoxyd enthält, auch nach zweimaliger Fällung mit Ammoniak, stets noch Spuren von Kali oder Natron; zum Waschen des Uranoxydammoniaks ist ganz schwach salmiakhaltiges Wasser anzuwenden, damit beim Glühen Verluste vermieden werden.

Kupfer.

F. A. Abel (1) giebt zur Bestimmung eines Gehalts an Kupferoxydul (oder Sauerstoff) im metallischen Kupfer das nachstehende Verfahren an, welches sich darauf gründet, daſs neutrales salpeters. Silber durch Kupferoxydul unter Abscheidung von metallischem Silber und eines basischen Kupferoxydsalzes zersetzt wird, welches zur Bildung von neutralem Salz eine Menge von Säure erfordert, die dem vorhanden gewesenen Kupferoxydul (oder Sauerstoff) äquivalent ist. Man digerirt ein bekanntes Gewicht des zu untersuchenden blanken metallischen Kupfers in der Kälte etwa 3 Stunden lang mit einer neutralen Lösung von salpeters. Silber, wiegt das hierbei ungelöst gebliebene und sorgfältig gereinigte Metall zurück und übergieſst den ausgewaschenen Niederschlag mit einer weiteren kleinen Menge der Silberlösung (zur Umwandlung von etwa noch vorhandenem Kupferoxydul) und dann mit einer bekannten Menge von Normalschwefelsäure. Nach einer $^1/_2$ Stunde wird das metallische Silber abfiltrirt und die freie Säure des Filtrats auf volumetrischem Wege ermittelt. Der von dem Kupferoxyd neutralisirte Theil der Säure entspricht dem Sauerstoff- oder Kupferoxydulgehalt des untersuchten Kupfers. Abel überzeugte sich, daſs die Bestimmung des Sauerstoffs durch Glühen des Metalls in reinem Wasserstoffgas, wie sie von Dick (2) ausgeführt wurde, keine genauen Resultate giebt.

(1) In der S. 275 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1856, 778.

Kupfer.

Nach W. Gerland (1) ist eine etwas Kupferoxyd enthaltende Boraxperle, nach dem Erhitzen in dem reducirenden Theil einer Gasflamme mittelst des Löthrohrs, vollkommen farblos und durchsichtig, auch während des Erkaltens. Nähert man dieselbe aber von Neuem der Flamme, so färbt sie sich schön rubinroth, ohne undurchsichtig zu werden. Diese Färbung verschwindet nicht beim Erkalten, wohl aber bei stärkerem Erhitzen und erscheint dann in der erkalteten Perle erst bei erneuertem gelindem Erhitzen. Am Deutlichsten zeigen sich diese Erscheinungen an einer etwas grofsen, verlängerten, aber dünnen Boraxperle. Bei einer gröfseren Menge von Borax kann die Rubinfarbe schon während der Abkühlung eintreten. Die äufserst empfindliche Reaction bietet noch den Vortheil, dafs sie durch andere, die Perle färbende Metalle (Chrom z. B.) nicht verdeckt wird. Auch bei Anwesenheit von nicht zu viel Blei oder Wismuth ist sie noch wahrnehmbar. Wenn viel Molybdän zugegen ist, so ist es rathsam dasselbe durch längeres Erhitzen zu verflüchtigen, weil es die Perle in der Reductionsflamme durchsichtig rauchbraun und bei nochmaligem Erhitzen undurchsichtig dunkelbraun färbt. Das Auftreten der Rubinfärbung in der desoxydirten farblosen Perle scheint mit dem Erweichen des Glases, ihr Verschwinden aber mit dem Schmelzen zusammenzuhängen; sie ist auch, wie schon Berzelius fand, an einer Phosphorsalzperle beobachtbar, jedoch weit weniger deutlich. Metallisches Zinn ist ohne Einflufs auf die Erscheinung. Stets findet bei der Rubinfärbung eine Abscheidung von metallischem Kupfer statt, das sich mit dem Platin des Drahts legirt und das erst in der Oxydationsflamme, am besten unter Zusatz von etwas Salpeter, vom Borax wieder aufgenommen wird.

(1) Chem. News IX, 78; Bull. soc. chim. [2] I, 271; Chem. Centr. 1864, 671.

Kupfer.

Nach Reischauer (1) läfst sich der Kupfergehalt der Verbindungen des Cyankupfers mit Ammoniak nicht durch einfaches Glühen im Wasserstoffstrom ermitteln, sofern das rückständige Metall noch etwa 3 pC. Kohlenstoff und Stickstoff zurückhält, die erst durch wiederholte Oxydation im Sauerstoff- und Reduction im Wasserstoffstrom zu entfernen sind. Auch gelingt es nicht, feinzertheiltes, mittelst Wasserstoff reducirtes Kupfer durch andauerndes Glühen in Sauerstoffgas vollständig in Kupferoxyd überzuführen.

Fr. Mohr (2) räth, das Kupfer aus schwefels. Lösung in der Siedehitze mittelst Schwefelwasserstoff auszufällen, weil das so erhaltene, weniger oxydirbare Schwefelkupfer leichter ausgewaschen werden könne. Zur Bestimmung sehr kleiner Kupfermengen empfiehlt Er Haen's Verfahren (3).

Quecksilber.

Nach A. Claus (4) löst sich Schwefelquecksilber in geringer Menge in (gelbem) Schwefelammonium; das aus dieser Lösung bei Zusatz von Säuren niederfallende Gemenge von Schwefelmetall und Schwefel liefert, mit Cyankalium und Soda im Kohlensäurestrom erhitzt, einen schwarzen (in Salpetersäure unlöslichen) Spiegel von Schwefelquecksilber.

Gold.

J. J. Pohl (5) giebt ein Verfahren an, wie der Goldgehalt des zu photographischen Zwecken verwendeten Goldchlorid-Chlornatriums oder -Chlorkaliums durch Titirung des Chlors des geglühten Salzes rasch gefunden werden kann.

---

(1) Aus dem Repert. f. Pharm. XII, 399, 449 in Zeitschr. anal. Chem. III, 188. — (2) Zeitschr. anal. Chem. III, 189; Instit. 1864, 399. — (3) Jahresber. f. 1854, 737. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 209; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 287; Zeitschr. anal. Chem. III, 189; J. pr. Chem. XCIII, 157; Chem. Centr. 1864, 798; Chem. News IX, 145; Bull. soc. chim. [2] II, 388. — (5) Dingl. pol. J. CLXXIII, 355.

Elementaranalyse. Kohlenstoff und Wasserstoff.

C. M. Warren (1) giebt eine ausführliche Beschreibung von der Art und Weise, wie Er bei der Analyse organischer, insbesondere flüchtiger Substanzen verfährt. Er bewirkt die Entleerung des mit der Flüssigkeit gefüllten Kügelchens durch einen in der Gaslampe erhitzten Kupferstab und füllt einen Theil der Verbrennungsröhre mit lockerem Asbest an, um die Intensität der Verbrennung im Sauerstoffstrom zu mildern. — W. Herapath (2) beschreibt eine von Ihm bei Elementaranalysen zum Erhitzen der Röhren benutzte löthrohrartige Vorrichtung und Donny (3) theilt mit, daſs Er die Verbrennungsröhre, um verschiedene Stellen derselben mittelst Gas erhitzen zu können, in kanalartig ausgehöhlte, an den Seiten mit Oeffnungen versehene Stücke von Guſseisen lege.

K. Kraut (4) beobachtete, daſs bei Analysen organischer Körper mittelst chroms. Bleioxyd das aufgefangene Wasser in der Chlorcalciumröhre durch einen (von dem vorgelegten Asbestpfropf stammenden) Gehalt an Fluſssäure stark sauer reagirte.

Stickstoff.

Seegen (5) bedient sich, zur Bestimmung der gesammten Stickstoffmenge des Harns oder der Fäces nach dem Verfahren von Varrentrapp und Will, statt der Verbrennungsröhre eines aufrecht stehenden, etwa 100 CC. fassenden Kolbens, dessen 10 bis 12 Centim. langer Hals durch einen Kautschuckpfropf und eine abwärts gebogene Glasröhre mit dem Kugelapparat in Verbindung steht. Eine zweite Röhre dient dazu, nach beendigter Operation

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 387; Zeitschr. anal. Chem. III, 272; im Ausz. J. pr. Chem. XCIV, 257 (mit Zeichnung); Chem. Centr. 1865, 401. — (2) Chem. Soc. J. [2] II, 49 (mit Abbildung); Chem. Centr. 1864, 606; Zeitschr. anal. Chem. III, 358. — (3) Instit. 1864, 403. — (4) Zeitschr. anal. Chem. III, 34; Chem. Centr. 1865, 62; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 414; J. pharm. [3] XLVI, 467. — (5) Aus der Schrift : Einfluſs des Glaubersalzes auf einige Factoren des Stoffwechsels in Zeitschr. anal. Chem. III, 155 (mit Zeichnung des Apparats); Chem. Centr. 1865, 94.

Luft in den Apparat zu saugen. Der Kolben wird im Sandbade mit einer Gaslampe erhitzt.

Chlor, Brom, Jod.

E. Erlenmeyer (1) zersetzt, zur Nachweisung von Jod, Brom oder Chlor in organischen Verbindungen eine kleine Menge der letzteren in einem Proberohr, dessen Boden zum schwachen Glühen erhitzt ist, wo sich aus der Farbe und dem Verhalten des Dampfs die Anwesenheit der genannten Elemente zu erkennen giebt. Von flüssigen Verbindungen bringt man zweckmäfsig einige Tropfen in das lang ausgezogene Rohr eines Kügelchens; beim gelinden Erwärmen des letzteren kommt die aus der nach unten gerichteten offenen Spitze hervortretende Flüssigkeit mit dem glühenden Boden des Proberohrs in Berührung und zersetzt sich unter Freiwerden des Jods.

Organische Säuren.

Zur Analyse von Kali-, Natron- oder Barytsalzen organischer Säuren empfiehlt S. Cloëz (2) ein bekanntes Gewicht des Salzes mit wenigstens 3 Th. frisch geglühter Wolframsäure (3) zu mengen und das Gemenge in einem tarirten Porcellanschiffchen mit Hülfe des früher beschriebenen Apparats zur organischen Analyse (4) mit Kupferoxyd und einem Luftstrom der Verbrennung zu unterwerfen. Man erhält in dieser Weise die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wie gewöhnlich und aus dem Gewicht des Porcellanschiffchens nach Beendigung des Versuchs gleichzeitig auch die Menge der Base. In dieser Weise mit essigs. Natron, weins. Kali und myristins. Baryt angestellte Analysen führten zu hinlänglich genauen Resultaten. — C. Schaller (5) mengt bei der Analyse

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 638; Dingl. pol. J. CLXXV, 245. — (2) Bull. soc. chim. [2] I, 250. — (3) Die hierzu erforderliche Wolframsäure bereitet Cloëz durch Vermischen heifser wässeriger Lösungen von 100 Th. käuflichem krystallisirtem wolframs. Natron und 50 Th. Salmiak, Waschen des ausgeschiedenen wolframs. Ammoniaks mit kaltem Wasser und Glühen an der Luft. — (4) Jahresber. f. 1863, 698. — (5) Bull. soc. chim. [2] II, 93; Chem. News X, 110.

von Alkalisalzen organischer Säuren zur genaueren Bestimmung des Kohlenstoffs das Salz mit etwa dem gleichen Gewicht Kieselsäure und dann mit Kupferoxyd. Mit Blutlaugensalz und Weinstein wurden so genaue Resultate erhalten. Bekanntlich ist zu demselben Zweck von Dumas und Piria Antimonoxyd vorgeschlagen worden. — Schaller (1) bestimmt auch den Alkaligehalt in den Salzen organischer Säuren durch Glühen des betreffenden Salzes mit dem halben Gewicht Kieselsäure und Wägen des rückständigen kiesels. Alkali's.

E. Millon (2) erhitzt vegetabilische oder thierische Substanzen zur Ermittelung der Aschenbestandtheile mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure unter zeitweiligem Zusatz von etwas Salpetersäure, zuerst in einer tubulirten Retorte und dann in einer Platinschale, bis nach dem Verjagen der Säure der Rückstand vollkommen weiſs erscheint.

Cyanverbindungen.

Von dem im Jahresber. f. 1863, 312 und 701 angegebenen Verhalten des unterschwefligs. Natrons gegen Cyanverbindungen ausgehend, verfährt A. Froehde (3) zur Analyse von Doppelcyanüren in folgender Weise. Die Cyanverbindung wird nach sorgfältiger Mengung mit 4 bis 5 Th. unterschwefligs. Baryt im bedeckten Porcellantiegel bis zur vollständigen Ueberführung der Cyanmetalle in Schwefelverbindungen (bis beim Lüften des Deckels das Schwefelcyan zu verbrennen anfängt) erhitzt und die Masse mit Wasser behandelt. Die rückständigen Schwefelmetalle werden in Salzsäure oder Königswasser gelöst und die Metalle nach bekannten Methoden bestimmt; aus dem Filtrat entfernt man durch einige Tropfen schwefels. Am-

(1) In der S. 410 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. LIX, 195; J. pharm. [3] XLVI, 191; Bull. soc. chim. [2] II, 355; J. pr. Chem. XCIII, 383; Dingl. pol. J. CLXXV, 408. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 407; Zeitschr. anal. Chem. III, 181 (nochmals im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. III, 380).

moniaks den Baryt, übersättigt mit Salzsäure, verdampft und glüht den Rückstand mit Salmiak, um das schwefels. Salz in Chlormetall zu verwandeln. — Auch bei der qualitativen Analyse ist nach Froehde der unterschwefligs. Baryt zur Ausfällung von Schwefelmetallen verwendbar, ähnlich wie dies Himly (1) schon vor längerer Zeit für das Natronsalz nachgewiesen hat.

Blausäure im Bittermandelwasser.

S. Feldhaus (2) bespricht die zur qualitativen Bestimmung des Cyans im Bittermandelmasser angewendeten Methoden, und hebt mit Bezug auf die im Jahresber. f. 1863, 339 erwähnte Untersuchung über die Bestandtheile des Bittermandelwassers hervor, daſs durch salpeters. Silber aus demselben nur das Cyan der freien Blausäure und des Cyanammoniums ausgefällt werde, und daſs, um den ganzen Cyangehalt zu erhalten, die vorhandene Verbindung der Blausäure mit dem Benzoylwasserstoff durch Kali oder besser durch Ammoniak zersetzt werden müsse. Am zweckmäſsigsten versetzt man 100 Grm. Bittermandelwasser mit 1,2 Grm. salpeters. Silber in concentrirter Lösung, fügt dann 2 bis 3 CC. Ammoniak (spec. Gew. 0,960) und nach dem Umschütteln Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction zu. Das Cyansilber wird bei 100 bis 110° getrocknet und gewogen. — Rieckher (3) hat den, nicht aus dem Bedürfniſs nach einer zuverlässigeren Methode hervorgehenden, Vorschlag gemacht, den Blausäuregehalt des Bittermandelwassers durch Umwandlung in Schwefelcyanammonium und Titriren des letzteren mittelst (mit etwas Eisenalaun versetzter) Silberlösung zu bestimmen.

Organische Basen. Auffindung durch Dialyse.

Nach Versuchen von L. Grandeau (4) lassen sich organische Basen (Morphin, Brucin und Digitalin) aus

(1) Berzelius' Jahresber. XXIII, 240. — (2) Zeitschr. anal. Chem. III, 84; Chem. Centr. 1864, 1012. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXII, 17. — (4) Compt. rend. LVIII, 1048; Bull. soc. chim. [2] II, 74; Chem. News X, 25; Chem. Centr. 1864, 856; 1865, 81; J. pr. Chem. XCIV, 264; Zeitschr. anal. Chem. III, 254.

Flüssigkeiten, welche gleichzeitig thierische Substanzen enthalten (Harn u. s. w.), leicht durch Dialyse von letzteren trennen und aus dem Verdampfungsrückstand der durch die Membran gegangenen Flüssigkeit durch Behandlung mit Alkohol in reinerer Form gewinnen. — A. T. Machattie (1) hat gezeigt, daſs Strychnin so wie auch arsenige Säure durch Dialyse aufgefunden werden können, wenn als trennende Membran, statt des Pergamentpapiers, unmittelbar die Haut des Magens oder der Eingeweide angewendet wird. — Auch J. Attfield (2) beschreibt eine Anzahl von Versuchen, um auf dem Wege der Dialyse die Bestandtheile verschiedener Pflanzensäfte zu ermitteln.

Erkennung organischer Basen durch Sublimation.

Helwig (3) hat gezeigt, daſs eine Anzahl organischer Basen zum Zweck der mikroscopischen Untersuchung und Erkennung sich sublimiren lassen. Er erhitzt eine sehr kleine Menge der feingepulverten Base vorsichtig auf einem in der Mitte halbkugelig vertieften und an dieser Stelle mit einem Objectgläschen bedeckten Platinblech, wo sich das Sublimat an das Glas anlegt und bei 80 facher Vergröſserung leicht untersuchen läſst. *Morphin* liefert so eine Schicht runder Körnchen, welche in Berührung mit einem Tröpfchen Wasser, etwas langsamer mit Ammoniak, in sechsseitige Prismen, mit verdünnter Salzsäure in lange büschelförmig verwachsene Nadeln sich umwandeln. Verdünnte Chromsäure bewirkt dagegen keine Krystallbildung. Das Sublimat verhält sich wie Morphin, sofern es in Berührung mit Jodsäure und Stärkmehl letzteres bläut. *Strychnin* bildet ein ähnliches amorphes Sublimat, das mit Wasser befeuchtet in kreuz- oder sternförmig übereinander gelagerte vierseitige Säulen, mit Ammoniak in quadratische Octaëder oder in charakteristische kurze, abgestutzte, vierseitige Säulen übergeht, welche aus einem Tropfen Benzol

(1) Chem. News X, 183. — (2) Pharm. J. Trans. [2] VI, 212. — (3) Zeitschr. anal. Chem. III, 48; Chem. Centr. 1864, 1064; J. pharm. [3] XLVI, 459.

Erkennung organischer Basen durch Sublimation.

oder Weingeist sehr deutlich anschiefsen. Salzsäure erzeugt theils büschelförmig gelagerte Nadeln, theils breite vierseitige Säulen; verdünnte Chromsäure die gelben sternförmigen Krystalle und Doppelpyramiden des chroms. Strychnins, und concentrirte Schwefelsäure mit zweifach-chroms. Kali die bekannte Färbung. *Brucin* liefert ein ähnliches körniges Sublimat, das aber mit Wasser oder Salzsäure nur selten, leichter mit Schwefel- oder Salpetersäure krystallinisch wird und mit Ammoniak sich in eine hochgelbe amorphe Masse verwandelt; Chromsäure ruft allmälig die Bildung dunkelgelber, aus kurzen Säulen bestehender Sterne oder Rosetten hervor. *Veratrin* sublimirt in Krystallen, welche theils die Form eines länglichen verschobenen Rechtecks haben, theils aus Nadeln oder vierseitigen Blättchen bestehende Sternchen bilden. *Aconitin* bildet ein amorphes Sublimat, welches in Berührung mit Ammoniak charakteristische, dem Zinnbaum ähnliche Krystallbildungen (kreuzförmig gestellte Nadeln) erzeugt. *Atropin* sublimirt sehr leicht in durchsichtigen Tröpfchen, welche in Berührung mit Salzsäure nach etwa 24 Stunden in deutliche Octaëder übergehen. *Solanin* sublimirt als ein Netzwerk feiner, büschel- oder ruthenförmig zusammengefügter Nadeln. *Digitalin* bietet bei der Sublimation nichts characteristisches.

Verhalten der Opiumbasen.

Dragendorff (1) hat, anschliefsend an Husemann's (2) Beobachtungen, über das Verhalten der Basen des Opiums gegen reine und salpetersäurehaltige Schwefelsäure ebenfalls Versuche angestellt. *Codeïn* löst sich in reiner Schwefelsäure langsam zu einer grünlichen, nach 8 Tagen indigblauen Flüssigkeit, die bei 150° dunkelbraungrün und nach dem Erkalten mit Salpetersäure fast blutroth wird. Mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure treten diese Farbenänderungen rascher ein. *Papaverin* färbt sich

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 457. — (2) Jahresber. f. 1863, 705.

Verhalten der Opiumbasen.

mit reiner oder salpetersäurehaltiger Schwefelsäure dunkelblauviolett und löst sich zu einer rothvioletten, bei 150° sich nicht ändernden Flüssigkeit. *Narceïn* bildet eine blutrothe, bei 150° dunkelbraune bis granatfarbene, nach dem Erkalten mit Salpetersäure hell rothbraun werdende Lösung. *Thebaïn* giebt eine dunkelrothe bis orangefarbene, bei 150° allmälig olivengrün werdende Lösung. *Porphyroxin* löst sich zu einer schwarzbraunen, bei 150° dunkelgranatfarbenen Flüssigkeit. *Chelidonin* färbt sich mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure grün, bei 150° olivengrün und nach dem Erhalten mit Salpetersäure dunkelbraun. Kocht man *Morphin* mit nicht zu verdünnter phosphoriger oder unterphosphoriger Säure und vermischt dann die Flüssigkeit mit viel concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich dieselbe röthlichviolett, mit etwas Salpetersäure gelblich und dann in Berührung mit metallischem Kupfer erwärmt nach und nach grünlich bis prachtvoll blau. *Narcotin* erzeugt nach dem Kochen mit unterphosphoriger Säure und Eingiefsen in concentrirte Schwefelsäure eine dunkelkirschrothe Lösung, die mit Salpetersäure gelb und dann mit Kupfer allmälig farblos wird.

Bestimmung der Chinabasen.

J. E. de Vrij (1) verfährt zur Bestimmung der Basen in der Chinarinde in nachstehender Weise. Die gepulverte und bei 100° getrocknete Rinde wird mit $^1/_4$ Kalkhydrat gemischt, mit 10 Th. Alkohol von 0,85 spec. Gew. während 5 Minuten gekocht und dann auf einem Filter mit so viel siedendem Weingeist erschöpft, dafs das Filtrat das 20fache der Rinde beträgt. Der mit Essigsäure angesäuerte alkoholische Auszug wird nun verdampft und der Rückstand wiederholt mit Wasser behandelt, so lange das Filtrat sich noch mit Alkali trübt. Es lösen sich hierbei die Basen, während Chinovasäure (die bei geeigneter Behandlung mit Kalkmilch bestimmt werden kann),

(1) Pharm. J. Trans. VI, 50; Chem. News X, 77.

Bestimmung der Chinabasen.

fette und harzartige Substanzen auf dem Filter bleiben. Aus der verdampften wässerigen Lösung werden die Basen mit Kalkmilch gefällt, der Niederschlag mit wenig Wasser gewaschen und dann in der Siedehitze mit Alkohol von 0,82 spec. Gew. erschöpft. Die alkoholische Lösung liefert eingetrocknet das Gesammtgewicht der Basen, welchen bisweilen eine kleine Menge harzartiger, in sehr verdünnter Essigsäure unlöslicher Materie beigemengt ist. Man schüttelt nun die essigs. Lösung der Basen in einem verschlossenen, mit einem Hahn versehenen Trichter mit einem geringen Ueberschufs an Aetznatron und mit Aether (wenigstens das 15fache der Basen betragend) und trennt dann nach 6 stündigem Stehen die ätherische Lösung. Sie liefert nach dem Verdampfen und Wägen den Gehalt an Chinin, neben Spuren von Cinchonidin, Chinidin, Cinchonin und in manchen Fällen einer schmelzbaren Base. Der in Aether unlösliche Theil der Basen wird in wenig verdünnter Essigsäure aufgenommen. Bei einem Gehalt an Chinidin giebt diese Lösung auf Zusatz einiger Tropfen von concentrirtem wässerigem Jodkalium einen beim Umrühren entstehenden sandigen Niederschlag des jodwasserstoffs. Salzes, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, HJ, welches nach dem Trocknen bei 100° zu wägen ist. Das Filtrat giebt auf Zusatz von Aetznatron einen Niederschlag, der aus Cinchonin oder aus Cinchonin und Cinchonidin besteht. Die Anwesenheit des letzteren läfst sich mit Sicherheit nur mittelst des Polarisationsapparats ermitteln.

Digitalin.

Reines (?) Digitalin färbt sich, nach L. Grandeau (1), mit concentrirter Schwefelsäure zuerst braun (bei sehr kleinen Mengen rothbraun oder auch rosenroth), dann weinroth und auf Wasserzusatz schmutziggrün. In Berührung mit Bromdampf wird das mit Schwefelsäure befeuchtete Digitalin je nach der Menge des letzteren dunkel- bis gelblichviolett, welche Färbung mit anderen organischen

(1) In der S. 725 angef. Abhandl.

Substanzen nicht wahrnehmbar ist. J. Lefort (1) giebt an, dafs in Frankreich zwei Sorten von Digitalin vorkommen; das deutsche, lösliche und das französische, unlösliche. Beide gehen bei der Dialyse durch Pergamentpapier und lassen sich an dem bitteren Geschmack, an der grünen Färbung durch Salzsäure und an dem eigenthümlichen Geruch der Pflanze erkennen, welchen sie in Berührung mit Salzsäure entwickeln. Mit dem löslichen Digitalin zeigt sich diefs Verhalten jedoch weniger deutlich, als mit dem unlöslichen. — Gaultier de Claubry (2) betrachtet diese Farbenerscheinungen so wie den Geruch als ungenügend zur Erkennung des Digitalins.

Caffeïn.

Nach Schwarzenbach (3) läfst sich das Caffeïn (selbst in einer einzigen Kaffeebohne) an dem beim Verdampfen mit etwas Chlorwasser entstehenden rothen, beim Erhitzen gelb und durch Ammoniak wieder roth werdenden Fleck erkennen.

Anilin. (Benzol.)

H. Stöfs (4) beschreibt die von Ihm angewendete Vorrichtung, um, ähnlich wie Regnault (5), durch fractionirte Destillation käufliches Benzol, Anilin u. s. w. auf ihre Qualität, d. h. auf die Menge der bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Bestandtheile zu prüfen.

Indig.

O. L. Erdmann (6) theilt die Resultate von Versuchen mit, welche K. Frisch zur Vergleichung der verschiedenen Prüfungsmethoden des Indigs ausgeführt hat. Frisch fand, dafs die volumetrischen Methoden von Bolley (7), Penny (8) und Mohr (9) zwar mit reinem

(1) Compt. rend. LVIII, 1120; J. pharm. [3] XLVI, 103; Chem. News X, 99; Chem. Centr. 1864, 857; Zeitschr. anal. Chem. III, 256; J. pr. Chem. XCIV, 254. — (2) Compt. rend. LVIII, 1156; Chem. Centr. 1864, 857. — (3) Arch. Pharm. [2] CXVIII, 270; Chem. Centr. 1864, 1007. — (4) Zeitschr. anal. Chem. III, 171. — (5) Jahresber. f. 1863, 720. — (6) J. pr. Chem. XCII, 485; Arch. Pharm. [2] CXX, 195; Zeitschr. anal. Chem. III, 502; Dingl. pol. J. CLXXV, 300. — (7) Jahresber. f. 1850, 618. — (8) Jahresber. f. 1852, 748. — (9) Jahresber. f. 1854, 752.

Indigblau, aber nicht mit käuflichem Indig übereinstimmende Resultate geben, sofern die in dem letzteren neben Indigblau enthaltenen Substanzen (namentlich Indigbraun) ebenfalls einen Verbrauch von Chlor oder Sauerstoff bedingen. Die Reductionsmethoden von Berzelius (mit schwefels. Eisenoxydul und Kalk) und von Fritzsche (mit Traubenzucker und alkoholischer Natronlösung) erwiesen sich als zuverlässig.

Stärkmehl.

E. Marchand (1) giebt als Unterscheidungsmittel der Tapioca (von *Jatropha Manihot*) von anderen Stärkmehlarten an, daſs die erstere in Berührung mit reinem Wasser rascher anschwelle, und daſs die sehr verdünnte, in der Siedehitze bereitete und filtrirte Lösung auf Zusatz von gesättigtem Jodwasser zuerst hellblau werde und sich dann rasch entfärbe, während unter denselben Umständen bei anderen Stärkmehlarten die mehr oder weniger dunkle Färbung sich länger erhalte. Faustner (2) bedient sich zur Bestimmung des Stärkmehlgehalts der Kartoffeln einer oben trichterförmig erweiterten, 10″ langen, etwa 100 CC. fassenden Glasröhre, welche so graduirt ist, daſs jeder Strich einem Grm. Stärkmehl entspricht. Nach dreistündigem Absitzen der stärkmehlhaltigen Flüssigkeit wird das Volum der festen Substanz abgelesen.

Zucker.

O. Schmidt hatte früher (3) angegeben, daſs eine Lösung von Traubenzucker mit Bleiessig und Ammoniak einen beim Erwärmen sich roth färbenden Niederschlag bilde und daſs dieses Verhalten zur Erkennung des Traubenzuckers neben Rohrzucker dienen könne, sofern der mit letzterem erzeugte Niederschlag weiſs bleibe. Nach einer weiteren Mittheilung Schmidt's (4) läſst sich

(1) J. pharm. [3] XLV, 308; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 97. — (2) Aus der polyt. Centralhalle in Arch. Pharm. [2] CXVII, 276; Zeitschr. anal. Chem. III, 158; Chem. Centr. 1864, 1103. — (3) In der im Jahresber. f. 1861, 720 citirten Abhandl. — (4) Zeitschr. anal. Chem. III, 338; N. Jahrb. Pharm. XXIV, 28.

Zucker. dieses Verfahren zur Erkennung von Traubenzucker neben Fruchtzucker oder Milchzucker nicht anwenden, da diese ebenfalls ein beim Erhitzen sich röthendes Bleisaccharat liefern. Mannit verhält sich dagegen wie Rohrzucker. Ebenso schwärzen Fruchtzucker und Milchzucker, ähnlich wie der Traubenzucker, basisch-salpeters. Wismuth beim Kochen mit kohlens. Natron und entfärben Indigo bei Gegenwart von Alkali, während Mannit, gleich dem Rohrzucker, auch in dieser Beziehung sich verschieden verhält.

Zur Nachweisung des Traubenzuckers in kochsalzhaltigen thierischen Flüssigkeiten, in diabetischem Harn und der Leber empfiehlt S. Cloëz (1) die deutlich krystallisirende und leicht erkennbare Chlornatriumverbindung $2C_{12}H_{12}O_{12}$, NaCl, 2HO, darzustellen und aus dieser den Zucker in folgender Weise abzuscheiden. Man vermischt die gesättigte Lösung der Verbindung mit einer frisch bereiteten, siedenden Lösung von essigs. Silber, und verdampft das mittelst Schwefelwasserstoff vom Silberüberschufs befreite und mit hinreichend Oxalsäure vermischte Filtrat zur Trockne. Alkohol von 85 pC. entzieht dann der trockenen Masse nur Traubenzucker und etwa überschüssige Oxalsäure, welche durch kohlens. Kalk zu entfernen ist.

Alkohol. R. Wagner (2) empfiehlt zur Bestimmung des Alkohols im Wein, Bier u. s. w. das Ebullioscop von Tabariè. Bei vergleichenden Versuchen wurden damit Resultate erhalten, welche mit denen des Vaporimeters oder Hallymeters übereinstimmten.

Aether. J. Regnauld und Adrian (3) beschreiben ein Verfahren zur Bestimmung des Aethers, welches von der Beobachtung ausgeht, dafs kohlens. Kali den Aether vollkommen, den mit Aether gemengten Alkohol dagegen nur

(1) Bull. soc. chim. [2] I, 252. — (2) Dingl. pol. J. CLXXII, 380. — (3) J. pharm. [3] XLV, 193; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] I, 460; Chem. News X, 110.

bis zu 98 procentigem entwässert. Sie bestimmen das spec. Gew. des Aethers vor und nach der 25 bis 30 Minuten dauernden Behandlung mit trockenem kohlens. Kali bei 15° und berechnen dann das Verhältniſs an reinem Aether, Alkohol und Wasser. Eine für diesen Zweck angefertigte Tabelle erleichtert die Berechnung.

Essig.

Jaillard (1) empfiehlt, zur Bestimmung des Gehalts des Essigs an Säure, ein bekanntes Volum von Normalalkali mit einem ebenfalls bekannten Volum des zu prüfenden Essigs unvollständig zu sättigen und den Rest des Alkali's volumetrisch mit titrirter Schwefelsäure zu ermitteln. Aus der Differenz des Säureverbrauchs für das ursprünglich verwendete und für das theilweise gesättigte Alkali ergiebt sich die Menge der Essigsäure. Das Verfahren soll vor dem gewöhnlichen, bei dem die Uebersättigung mit dem Essig selbst geschieht, den Vortheil haben, daſs der Umschlag der Farbe der Lacmustinctur deutlicher wahrnehmbar sei.

Weinsäure.

C. Barfoed (2) vermischt, zur Nachweisung von Weinsäure bei Gegenwart von Borsäure, die zu prüfende Flüssigkeit mit einer Lösung von Fluorkalium und Essigsäure, wo sich nach und nach ein (mit anderen Kalisalzen nicht eintretender) Niederschlag von Weinstein erzeugt.

L. Pasteur (3) deutet an, daſs Er zur Bestimmung der Weinsäure im Wein ein Verfahren ermittelt habe, welches auf der Unlöslichkeit des traubens. Kalks in neutralen Flüssigkeiten und auf der augenblicklichen Bildung dieses Salzes aus Links- und Rechtsweinsäure beruhe. Man erfahre den Säuregehalt ohne Wägung auf mindestens 1 pC. genau, während die von Berthelot und Fleurieu (4) angegebene Methode einen Fehler von

(1) J. pharm. [3] XLVI, 419; Chem. News XI, 86. — (2) Zeitschr. anal. Chem. III, 292; Chem. Centr. 1865, 383. — (3) Bull. soc. chim. [2] I, 449. — (4) Jahresber. f. 1863, 710.

gewöhnlich 50 pC. bedinge. Berthelot (1) hat hierauf erwiedert, dafs Pasteur's Vorwurf nicht begründet sei, sofern Letzterer nur die Weinsäure und nicht auch den Weinstein bestimme und weil (in Folge einer bei verschiedenen Weinen ungleichen Vertheilung des Kali's und der Säuren) der durch Aether-Alkohol entstehende Niederschlag nicht die ganze Menge von Weinsäure und Kali enthalte.

Fette Oele.

Fr. Donny (2) gründet ein Verfahren zur Prüfung fetter Oele auf die Differenz im spec. Gew., welche Er daran erkennt, dafs ein mit Alkanna schwach roth gefärbtes Oel beim vorsichtigen Eintröpfeln in ein anderes (zur Vergleichung dienendes) eine Kugel bildet, welche nur in dem Fall nicht oben aufschwimmt oder niedersinkt, wenn beide Oele von derselben Natur (von gleichem spec. Gew.) sind (vgl. S. 4). — Dragendorff (3) hebt, behufs der Beurtheilung der Güte des käuflichen Oleïns (der in den Stearinkerzenfabriken abfallenden rohen Oelsäure) die folgenden Eigenschaften hervor. Dasselbe hat das spec. Gew. 0,888 bis 0,893 bei 22°; es ist bei mittlerer Temperatur dünnflüssig wie Leinöl, mischt sich mit Alkohol in allen Verhältnissen, wird in dieser Lösung durch Barytwasser kaum getrübt, giebt ein in Aether völlig lösliches Bleipflaster und mit Natron eine in Alkohol lösliche Seife.

Gerbsäure.

Fr. Gauhe (4) hat die wichtigsten der bis jetzt beschriebenen Bestimmungsmethoden der Gerbsäure bezüglich ihrer Anwendbarkeit und Genauigkeit verglichen. Er findet, dafs das Verfahren von Löwenthal (5) — gleichzeitige Oxydation von Indigcarmin und Gerbsäure durch Chlorkalk oder übermangans. Kali in saurer Lösung — constante, um einige Zehntel zu hohe Resultate gebe. Die

(5) Bull. soc. chim. [2] I, 449. — (2) Aus dem Bull. de la société d'encouragement 1864, 372 in Dingl. pol. J. CLXXIV, 78; Zeitschr. anal. Chem. III, 513; Bull. soc. chim. [2] II, 315. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 434. — (4) Zeitschr. anal. Chem. III, 122; Chem. Centr. 1865, 45. — (5) Jahresber. f. 1860, 680.

Gerbsäure.

Methode von Fehling (1) — Ausfällung der Gerbsäure durch eine titrirte Lösung von Knochenleim in der Kälte — hat den Uebelstand, dafs der Wirkungswerth der Leimlösung nicht constant ist und dafs die vollendete Ausfällung selbst dann nur schwer zu erkennen ist, wenn man als Indicator eine Lösung von Jodstärkmehl (die nach Ausfällung der Gerbsäure nicht mehr entfärbt wird) benützt. Die Methode von R. Handtke (2) — Fällung der Gerbsäure mit verdünntem essigs. Eisenoxyd bei Gegenwart von essigs. Natron und freier Essigsäure — giebt keine übereinstimmenden Resultate, sofern bei verschiedener Verdünnung der Gerbsäurelösung verschiedene Mengen von Eisenlösung erforderlich sind. Die Bestimmung des Eisenoxyds im Niederschlag führt dagegen zu einem brauchbaren Ergebnifs. Das Verfahren von Hammer (3) — Ermittelung des spec. Gew. der Gerbsäurelösung — ist bei Einfachheit der Ausführung genau. Dasselbe gilt von Persoz' (4) Methode — Bestimmung des Volums des gefällten gerbs. Zinnoxyduls. Bei dem Verfahren von Gerland (5) — Fällung der Gerbsäure durch Brechweinstein bei Gegenwart von Salmiak — ist weder die Endreaction erkennbar, noch läfst sich die Zusammensetzung des Niederschlags genau ermitteln, da das Waschwasser gegen Ende sich trübt. Befriedigender fallen die Resultate aus, wenn man, ähnlich wie diefs Bödeker (6) für die Titrirung des Eiweifses vorschreibt, abgemessene Mengen der Gerbsäurelösung in mehrere Bechergläser bringt, und diese mit wachsenden Quantitäten von Brechweinstein versetzt, bis eine Probe des Filtrats in Berührung mit Zink und Salzsäure auf einem Platinblech nach 5 Minuten einen schwachen schwarzen Antimonfleck giebt.

(1) Jahresber. f. 1853, 683; Modification der Methode durch G. Müller, Jahresber. f. 1859, 700. — (2) Jahresber. f. 1861, 876. — (3) Jahresber. f. 1860, 679. — (4) Jahresber. f. 1863, 714. — (5) Ebendas. 713. — (6) Jahresber. f. 1859, 703.

Gerbsäure.

Commaille (1) gründet auf die Beobachtungen von Millon (2) über das Verhalten der Jodsäure gegen verschiedene organische Verbindungen, ein neues Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Gerbsäure und der mit ihr verwandten adstringirenden Materien. Eine Anzahl organischer Verbindungen (Oxalsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Meconsäure, Citronensäure, Milchsäure, Stärkmehl, Dextrin, Zuckerarten, Gummi, Fuselöl, Bittermandelöl, ferner Cellulose, Strychnin, Brucin, Veratrin und Amygdalin) erleiden durch Jodsäure bei Gegenwart einer sehr kleinen Menge Blausäure durchaus keine Veränderung, während andere (wie Proteïnsubstanzen, Aceton, Gallussäure, Gerbsäure, Kreosot und Morphin) auch bei Anwesenheit von Blausäure durch Jodsäure oxydirt werden. Eine dritte Klasse organischer Verbindungen (Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und andere fette Säuren, Camphersäure, Harnstoff, Leim, Chinin, Cinchonin, Caffeïn, Codeïn, Narcotin und Asparagin) wird durch Jodsäure unter keinen Umständen angegriffen. Es ist hiernach einleuchtend, dafs die Anwesenheit solcher Substanzen, welche für sich oder in Berührung mit Blausäure durch Jodsäure nicht oxydirbar sind, auf die Reduction der Jodsäure durch die zweite Kategorie von Substanzen (also durch die adstringirenden Materien) ohne Einflufs sind. Man versetzt ein bekanntes Volum der Lösung der adstringirenden Substanz mit etwa 10 Tropfen verdünnter (etwa 2procentiger) Blausäure, mischt nun ein ebenfalls bekanntes (aber überschüssiges und etwa 0,5 Grm. Säure enthaltendes) Volum einer titrirten Lösung von Jodsäure zu und kocht alsdann $^1/_4$ Stunde, bis alles frei gewordene Jod verschwunden ist. Die erkaltete und gemessene Flüssigkeit wird mit gut ge-

(1) Compt. rend. LIX, 399; Bull. soc. chim. [2] II, 356; J. pharm. [3] XLVI, 362; Chem. Centr. 1865, 414; Zeitschr. anal. Chem. III, 488; Dingl. pol. J. CLXXVI, 396; Chem. News XI. 5. — (2) Berzelius' Jahresber. XXV, 84.

Gerbsäure.

waschener Thierkohle entfärbt und nun der Ueberschufs der Jodsäure ermittelt, entweder : als Jodsilber, nach der Reduction mit schwefliger Säure; oder als jods. Silber; oder mit einer titrirten Lösung von Indig in Schwefelsäure; oder endlich mit einer titrirten Lösung von Jodkalium. Sämmtliche Bestimmungsweisen geben übereinstimmende Resultate. Commaille fand in dieser Weise, dafs im Mittel 1 Grm. Gerbsäure 2,324 Grm., und 1 Grm. Gallussäure 2,373 Grm. Jodsäure zerstören. Will man mit Hülfe dieses Verfahrens neben der Gerbsäure auch die durch Leim nicht fällbaren Substanzen bestimmen, so sind zwei Versuche anzustellen, mit der Vorsicht, dafs bei der zweiten Bestimmung die einen Ueberschufs des Fällungsmittels enthaltende Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Alkohol geklärt wird. Commaille theilt die Resultate einer Anzahl von Bestimmungen mit, die mit verschiedenen gerbstoffhaltigen Materialien ausgeführt worden sind.

Milch.

E. Millon und A. Commaille (1) haben nachstehendes Verfahren der Milchanalyse beschrieben : 20 CC. Milch werden mit 80 CC. Wasser verdünnt und nach Zusatz von 5 oder 6 Tropfen Essigsäure geschüttelt. Der Wasserzusatz bedingt die leichtere Abscheidung der eiweifsartigen Materien. Das entstandene Coagulum wird abfiltrirt und auf dem Filter zuerst mit ganz wenig Wasser, dann mit wässerigem (40 grädigem) Weingeist gewaschen, ohne jedoch die Waschflüssigkeit mit dem ersten Filtrat zu vermischen. Das vom Filter abgelöste und zwischen Fliefspapier ausgedrückte Coagulum wird in wasserfreiem Alkohol vertheilt und nach nochmaligem Abfiltriren mit Aether, der $^1/_{10}$ absoluten Alkohol enthält, so lange gewaschen, als die ablaufende Flüssigkeit noch einen Gehalt

(1) Compt. rend. LIX, 396; Instit. 1864, 277; Bull. soc. chim. [2] II, 357; J. pharm. [3] XLVI, 358; Zeitschr. anal. Chem. III, 518; Chem. Centr. 1865, 429; Chem. News XI, 15.

Milch. an Fett zeigt. Der ungelöste Theil liefert nach dem Trocknen und Wägen das Caseïn, als weifses zerreibliches Pulver; die Lösung hinterläfst nach dem Verdampfen im Wasserbad die Butter. Der Caseïngehalt der Kuhmilch variirt im Liter nur zwischen 33,5 und 36,83 Grm. — Das von dem Coagulum abgelaufene Milchserum wird in drei Portionen getheilt, wovon die eine zur Bestimmung des Albumins und eines anderen Proteïnkörpers, des Lactoproteïns (S. 622), die zweite zur Ermittelung des Milchzuckers, die dritte zu der der Asche zu verwenden ist. Man erhitzt 35 bis 40 CC. des verdünnten Milchserums in einem Glaskolben, unter fortwährendem Umrühren, zum Sieden und filtrirt dann die kochende Flüssigkeit von dem coagulirten Albumin ab. Letzteres wird zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, zuletzt mit Aether gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° auf einem Uhrglas gewogen. Im Mittel enthält Kuhmilch 5,25, Ziegenmilch 6,43, Eselsmilch 11,83, Frauenmilch 0,88 Grm. Albumin im Liter. Die vom Albumin abfiltrirte Flüssigkeit wird sammt dem Waschwasser mit 2 bis 3 Tropfen salpeters. Quecksilberoxyd versetzt, wo sich das Lactoproteïn in Verbindung mit 1 Aeq. Quecksilberoxyd als ein in überschüssigem Quecksilbersalz wie in Salpetersäure löslicher Niederschlag abscheidet. Derselbe wird einmal mit Wasser, das 1 pC. Salpetersäure enthält, dann mit reinem Wasser, mit Alkohol, zuletzt mit Aether gewaschen und nach dem Trocknen gewogen. Nach dem Abzug von 20 pC. Quecksilberoxyd erhält man das Gewicht des Lactoproteïns. Der Milchzucker in der zweiten Portion des Milchserums wird mittelst alkalischer Kupferoxydlösung bestimmt, deren Gehalt so festgestellt ist, dafs 100 Th. Rohrzucker genau das nämliche Volum zur Reduction erfordern, wie 137,5 Th. Milchzucker. Ein Liter Kuhmilch enthält im Mittel 44,24 Grm. (bei einer Schwankung von 41,64 bis 48,56 Grm.) Milchzucker. Die dritte Portion des Milchserums (etwa 25 CC.) wird in einer

tarirten Platinschale (zuletzt im Wasserbad) zur Trockne verdampft, gewogen und dann eingeäschert. — Schüttelt man frische Milch mit 3 bis 4 Vol. Schwefelkohlenstoff, so löst sich in demselben keine Butter, sondern der aromatische Bestandtheil der Milch auf. Er bleibt, nach dem freiwilligen Verdunsten, als fast unwägbarer salbenartiger Rückstand, der in hohem Grad das angenehm heuartig, bisweilen auch widrig oder rancid riechende Arom der Milch besitzt. Nur die Kuhmilch zeigt diese Eigenthümlichkeit; Ziegenmilch liefert einen vollkommen geruchlosen Rückstand. Ebenso zeigt die in einem Lactobutyrometer abgeschiedene, oben aufschwimmende Butter der Kuhmilch stets eine gelbe Farbe, während die Butter der Ziegen-, Schafs-, Esels- und Frauenmilch immer farblos ist.

Blut.

Wessel (1) folgert aus von Ihm angestellten Versuchen über Erkennung von Blutflecken durch Erzeugung von Häminkrystallen, dafs nach dem Teichmann'schen Verfahren, als dem sichersten, die bei 300 bis 400 facher Vergröfserung am besten zu erkennenden Krystalle aus dem Blut aller rothblütigen Thiere, sowie auch aus sehr alten Blutflecken erhalten werden können. Die aus Menschenblut erzeugten Krystalle unterscheiden sich in der Form (Rhombe oder sechsseitige Säule) nicht von den aus dem Blute verschiedener Thiere gewonnenen; die Form der Krystalle aus dem Blut kaltblütiger Thiere ist jedoch stets rhombisch. — Helwig (2) benutzt zum Aufweichen eingetrockneter Blutflecken eine Lösung von Jodkalium in 4 Th. Wasser, welche den Blutfarbstoff unverändert und ohne Bildung krystallinischer Niederschläge aufnimmt.

Harnsäure.

W. Heintz (3) erinnert, mit Bezug auf Zabelin's (4)

(1) Arch. Pharm. [2] CXVIII, 217; Chem. Centr. 1864, 1083. — (2) Aus Casper's Vierteljahrsschr. XXV, 173 in Zeitschr. anal. Chem. III, 258. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 179; Zeitschr. anal. Chem. III, 117; Chem. Centr. 1864, 796; Bull. soc. chim. [2] II, 464. — (4) Jahresber. f. 1863, 717.

Harnsäure. Versuche über die Bestimmung der Harnsäure, an Seine schon 1846 (1) gemachte Beobachtung, dafs die Ausfällung der Harnsäure mittelst Salzsäure annähernd genaue Resultate gebe, sofern der gelöst bleibende Theil durch mit niedergerissenen Farbstoff compensirt werde. Er zeigt durch erneute Versuche, dafs diefs in der That annähernd der Fall ist und empfiehlt mit Berücksichtigung Seiner eigenen, wie der Zabelin'schen Beobachtungen, zur Bestimmung der Harnsäure stets 200 CC. Harn anzuwenden und den Niederschlag, auf einem Filtrum von 1 bis $1^1/_8$ Zoll Halbmesser, mit nicht mehr als 30 CC. Wasser (bis das Filtrat angesäuerte Silberlösung nicht mehr trübt) auszuwaschen. — M. Huppert (2) hat gezeigt, dafs die von einigen französischen Aerzten vorgeschlagene volumetrische Bestimmung der Harnsäure im Harn mittelst Jodlösung zu durchaus fehlerhaften Resultaten führt, sofern der Harnsäuregehalt viermal so hoch gefunden werden kann, als nach der Fällungsmethode. Titrirversuche mit reiner, in phosphors. Natron zu einer neutralen Flüssigkeit gelösten Harnsäure ergaben, dafs von 1 Aeq. der letzteren 2 Aeq. Jod absorbirt werden.

Tyrosin. L. Meyer (3) fand, dafs zur Hervorrufung der von R. Hoffmann (4) beschriebenen Reaction auf Tyrosin (Bildung eines rothen flockigen Niederschlags beim Kochen mit einer möglichst neutralen Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd) die Anwesenheit von etwas salpetriger Säure eine nothwendige Bedingung ist. Mit einer aus reiner Salpetersäure und überschüssigem Quecksilberoxyd bereiteten Lösung giebt das Tyrosin einen gelblichweifsen, voluminösen, beim Kochen seine Farbe nicht ändernden,

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 992. — (2) Arch. f. Heilkunde V, 325. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 156; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 780; Zeitschr. anal. Chem. III, 199; Chem. Centr. 1865, 289; J. pharm. [4] I, 155; Bull. soc. chim. [2] III, 305. — (4) Jahresber. f. 1853, 587.

Tyrosin.

aber auf Zusatz einer Spur rother rauchender Salpetersäure oder einer angesäuerten Lösung von salpetrigs. Kali sogleich dunkel kirschroth werdenden Niederschlag. Man löst, zur Erzeugung dieser sehr empfindlichen Reaction, die auf Tyrosin zu prüfende Substanz unter Erwärmung in nicht zu viel Wasser und fügt so lange von der neutralen Quecksilberoxydlösung zu, als beim Kochen noch der gelblichweifse Niederschlag entsteht. Fügt man nun tropfenweise eine Mischung von rauchender Salpetersäure mit viel Wasser zu der siedenden Flüssigkeit, so verwandelt sich der weifsliche Niederschlag, bei Anwesenheit von erheblichen Mengen Tyrosin, sofort in einen dunkelrothen, minder voluminösen; bei weniger Tyrosin färbt sich die vorher nur milchig getrübte Flüssigkeit blafsroth und setzt erst nach einiger Zeit, unter Entfärbung der Lösung, dunkelrothe Flocken ab. Auch kann man, bei Anwesenheit störender Substanzen den weifslichen Niederschlag heifs auswaschen und noch feucht mit der verdünnten salpetrigen Säure versetzen. Der rothe (viel Quecksilber enthaltende) Niederschlag löst sich selbst in sehr geringen Mengen rauchender Salpetersäure sehr leicht mit der Farbe des zweifach-chroms. Kalis, die durch einen Ueberschufs der Säure zerstört wird.

Apparate.

T. L. Phipson (1) beschreibt einen von Pisani angewendeten Apparat zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff, der bei möglichster Einfachheit den Vortheil bietet, dafs der Ueberschufs des sich entwickelnden Gases zur Darstellung von Schwefelammonium verwendet wird.

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 152; Zeitschr. anal. Chem. III, 358 (mit Zeichnung); Chem. Centr. 1864, 1028.

Apparate. Er besteht im Wesentlichen aus zwei Flaschen, von welchen jede nahe am Boden mit einem seitlichen Tubulus versehen ist. Beide Oeffnungen sind durch ein Kautschukrohr mit einander verbunden. Die eine Flasche A enthält das Schwefeleisen, die andere B die Säure. Stehen beide Flaschen auf derselben Ebene, so entwickelt sich, in Folge des Zuflufses der Säure zu A das Gas; stellt man A mit geschlossenem Hahn entsprechend höher, so fliefst die Säure nach B zurück und das sich noch entwickelnde Gas mufs durch B in ein vorgelegtes Gefäfs mit Ammoniak treten. — C. Barfoed (1) benutzt zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffs und auch anderer Gase einen Apparat, der sich von dem vorstehend beschriebenen im Wesentlichen nur darin unterscheidet, dafs das Schwefeleisen der Flasche A nicht auf dem Boden, sondern auf einer 3 bis 4 Zoll hohen Schicht von Porcellanscherben liegt. — Derselbe (2) beschreibt ferner die von Ihm benutzte Vorrichtung zum Aufbewahren und Umfüllen von destillirtem Wasser.

P. Havrez (3) beschreibt einen in Chevreul's Laboratorium benutzten Apparat zur Destillation mit überhitztem Wasserdampf, so wie ein von Persoz angegebenes Luftbad für constante Temperaturen bis 300°; — Parrish (4) eine (*Naphtometer* genannte) Vorrichtung, mittelst welcher er die Temperatur bestimmt, bei welcher sich die mit Luft gemengten Dämpfe von Kohlenwasserstoffen entzünden; — O. Buchner (5) eine von T. W. Keates construirte Wage, durch welche bei photometrischen Bestimmungen die Gewichtsabnahme einer brennenden Kerze mit ihrer Lichtstärke verglichen werden kann.

(1) Zeitschr. anal. Chem. III, 295. — (2) J. pr. Chem. XCIII, 312. — (3) Aus der Revue universelle de mines XV, 582 in Dingl. pol. J. CLXXIV, 136 (sammt Zeichnung). — (4) Aus den Proc. of the Americ. pharm. Assoc. 1862 in Zeitschr. anal. Chem. III, 228 (mit Zeichnung). — (5) Dingl. pol. J. CLXXIII, 443.

Apparate.

R. A. Smith (1) beschreibt einen Schaukel-Aspirator mit graduirten Cylindern zur Untersuchung von Gasgemengen; — R. Arendt (2) einen Dreh-Aspirator und -Gebläse, welche besonders zu Untersuchungen von Vegetabilien und anderen bei niederer Temperatur zu trocknenden Stoffen verwendbar sind; — J. Robinson (3) einen neuen Quecksilber-Gasometer, der auch als Luftpumpe wirkt; — A. Krönig (4) ein Kautschukventil zum Ersatz der Sicherheitsröhre, so wie einen Apparat zur intermittirenden Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas.

A. Christomanos (5) hat eine Vorrichtung zum Verschlufs der in den Laboratorien gebräuchlichen Gasometer erdacht. Dieselbe besteht aus zwei in einer Hülse befestigten und mit Hähnen versehenen Röhren, durch deren eine das Gas zugeleitet wird, während durch die andere das Wasser abfliefst.

E. Collens (6) hat die Mohr'sche Quetschhahnbürette in der Art abgeändert, dafs mittelst des Quetschhahns der Luftzutritt (und nicht unmittelbar der Ausflufs der Probelösung) regulirt wird.

E. M. Bonneval und J. Mouren (7) haben einen, für gewisse Fälle auch als Presse benutzbaren Apparat zur Filtration von Flüssigkeiten unter Druck construirt.

Th. Feller (8) bedient sich zum Filtriren bei Luftabschlufs (in luftfreien Gasen) einer in die zu filtrirende Flüssigkeit getauchten, durchlöcherten und aufserhalb mit Filtrirpapier umlegten Glaskugel, deren Hohlraum mittelst

(1) Chem. News X, 295, 315 (mit Zeichnung). — (2) Chem. Centr. 1864, 984 (sammt Zeichnung). — (3) Phil. Mag. [4] XXVIII, 285; Lond. R. Soc. Proc. XIII, 321 (sammt Zeichnung). — (4) Pogg. Ann. CXXII, 170; Chem. Centr. 1864, 1040. — (5) Dingl pol. J. CLXXIII, 484 (mit Abbildung). — (6) Chem. News IX, 94 (mit Abbildung). — (7) Aus dem Practical Mechanic's Journ. 1863, 241 in Dingl. pol. J. CLXXI, 282 (mit Abbildung). — (8) Zeitschr. anal. Chem. III, 325 (mit Zeichnung); Chem. Centr. 1865, 367.

Apparate. einer eingeschmolzenen Glasröhre mit einer Hebervorrichtung in Verbindung steht.

E. Erlenmeyer (1) stellt bei Destillationen von Flüssigkeiten mit hohem Siedepunkt das Destillationsgefäfs auf ein Drahtnetz, welches mit einer dünnen aber dichten Schichte von kurzfaserigem Asbest bedeckt ist.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 639; Dingl. pol. J. CLXXIV, 463; Chem. Centr. 1865, 496; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 432; Bull. soc. chim. [2] III, 458.

Technische Chemie.

Metalle und Legirungen. Allgemeines.

A. Carnot (1) hat die zu Freiberg üblichen metallurgischen Processe ausführlich beschrieben.

Nach J. A. Poumarède (2) lassen sich Eisen, Nickel, Kobalt und andere Metalle durch Reduction ihrer Chlor- oder Fluorverbindungen mittelst Zinkdampf in reinem Zustand und krystallisirter Form erhalten. Derselbe führt diese Reduction in einem gröfseren, unterhalb des oberen Randes mit einer seitlichen Tubulirung versehenen Tiegel von etwa 40 Centim. Höhe und 22 Centim. Durchmesser aus, welcher das erforderliche Zink enthält und in welchen auf einem Dreifufs von Eisen oder Thon ein kleinerer Tiegel mit dem zu reducirenden Chlor- oder Fluormetall eingesetzt wird. In den äufseren Tiegel, etwa 6 Centim. über der Oeffnung des inneren wird ein Metallgeflechte eingelegt und mit groben Stücken von Holzkohle bedeckt. Der Apparat ist ungefähr eine Stunde lang in einem Windofen in der Weise zu erhitzen, dafs der obere Theil nicht von dem Zuge des Feuers getroffen wird.

Gold.

J. D. Whelpley (3) machte Mittheilung über das Pulvern quarziger goldhaltiger Kiese und ein neues Verfahren zum Rösten derselben.

(1) Ann. min. [6] VI, 1. — (2) Compt rend. LVIII, 590; Bull. soc. chim. [2] II, 51; Chem. Centr. 1864, 704; Dingl. pol. J. CLXXII, 280. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 401.

Gold. Zur Extraction des Goldes aus Sand, Quarz und sehr armen Erzen überhaupt empfiehlt F. C. Calvert (1) die Einwirkung des Chlor's im status nascens. Nach der von Ihm angegebenen Methode wird die gepulverte Substanz mit 1 pC. Mangansuperoxyd innig gemischt und in Fässern mit doppeltem Boden, wovon der obere mit Reisig und Stroh bedeckt ist, mit Salzsäure übergossen (auch eine Mischung von 1 pC. Braunstein und 1,5 pC. Kochsalz kann dem Erz zugesetzt werden, in welchem Falle verdünnte Schwefelsäure aufgegossen wird). Nach zwölfstündiger Berührung wird das Extractionsgefäfs mit Wasser gefüllt und die in dem Zwischenraum zwischen beiden Böden angesammelte Lösung wiederholt auf das Erz zurückgepumpt. Aus den gesammelten Flüssigkeiten soll dann ein Kupfergehalt durch altes Schmiedeeisen abgeschieden und hierauf, nachdem das Cementkupfer und das Eisen entfernt und das überschüssige freie Chlor durch Erhitzen verjagt worden, das Gold durch schwefels. Eisenoxydul gefällt werden. Eine Modification dieses nach dem Wortlaut der Mittheilung bezüglich der Fällung der Metalle durchaus unverständlichen Verfahrens ist für Erze angegeben, die zugleich silberhaltig sind. Der Zusatz von Kochsalz soll in diesem Falle zur Auflösung des gebildeten Chlorsilbers vergröfsert, das Silber durch Kupfer, das Kupfer durch Eisen und zuletzt das Gold durch Eisenoxydulsalz gefällt werden. — Bei Anwendung von Chlorwasser oder einer Mischung von Chlorwasser und Salzsäure werden nach Calvert höchstens 27 pC. des Goldgehaltes extrahirt.

Silber. Reines salpeters. Silber stellt Gräger (2) aus den unbrauchbar gewordenen (gewöhnlich Cadmium-, Zink-, Eisen-, Kupfer- und Ammoniaksalze nebst etwas Alkohol enthaltenden) Silberlösungen der Photographen durch

(1) Chem. News X, 160; Dingl. pol. J. CLXXIV, 377. — (2) Arch. Pharm. [2] CXVIII, 228; Chem. Centr. 1864, 991.

Kochen mit Silberoxyd, Verdampfen des Filtrates zur Trockne und Schmelzen des Rückstandes dar. Der abfiltrirte noch silberhaltige Niederschlag wird im feuchten Zustande aufbewahrt, um ihn bei einer späteren Operation zuzusetzen.

Blei.

Reines Blei zeigt, nach W. Baker (1), wenn es bei gewöhnlicher Temperatur durch Biegen zerbrochen wird, einen faserigen und weifsen Bruch; der Bruch des unreinen, insbesondere des Schwefelmetalle enthaltenden Blei's ist körnig. Wird ein Bleiblock allmälig bis nahe zum Schmelzpunkte des Metalls erhitzt und dann durch Hammerschläge zerbrochen, so erscheint der Bruch mit deutlich krystallinischer, bei reinem Metall unregelmäfsig prismatischer, bei weniger reinem in's Fasrige übergehender Textur; die Axen der Prismen oder Fasern stehen rechtwinkelig zur Oberfläche und veranlassen daher bei cylindrischen Stücken ein strahliges Gefüge. — Baker (2) hat ferner über die Verunreinigungen des käuflichen Blei's und deren Einflufs bei der technischen Verwendung Mittheilung gemacht. Bei niedriger Temperatur (in Flammenöfen) dargestellt, ist dasselbe weich und zeigt in gelinder Wärme geschmolzen weifse Farbe und glatten Spiegel; beim Erkalten bedeckt es sich mit farrnkrautähnlichen Krystallisationen. Werden arme Erze oder Flammenofenrückstände in höherer Temperatur (im Gebläseofen) ausgeschmolzen, so erhält man durch die Sulfurete der fremden Metalle verunreinigtes, hartes Blei. Die Härte des Blei's wird hauptsächlich durch Schwefel, Antimon und Arsen, sowie durch Kupfer und Eisen, wenn diese gleichzeitig und mit Schwefel verbunden vorkommen, veranlafst; ein Gehalt an Antimon, Zink oder Zinn (diese beiden finden sich selten) giebt dem Blei eine weifse Farbe. Blei,

(1) Aus Practical Mechanic's Journal 1864, April, 7 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 122. — (2) Rep. 33 Br. Assoc., Notices and Abstracts, 32; Dingl. pol. J. CLXXIII, 119.

Blei. welches Schwefelmetalle enthält, kann durch Einschmelzen im Flammenofen bei Luftzutritt, wobei die eingemengten Schwefelmetalle zurückbleiben, gereinigt werden; ein erheblicher Antimongehalt läfst sich nur durch einen Oxydationsprocefs und auch hierdurch nicht vollständig abscheiden, und ganz reines Blei wird aus unreinem durch kein Affinirverfahren erhalten. Ein Gehalt von 0,006 pC. Kupfer (2 Unzen in der Tonne) ist bei der Bleiweifsbereitung und bei der Darstellung der Mennige zur Glasbereitung schon schädlich (im Bleiweifs finden sich die fremden Metalle in verschiedenen Schichten in wechselnder Menge, namentlich concentriren sie sich aber im unangegriffenen Metall). Auch ein sehr geringer, von 0,0023 bis 0,0068 pC. schwankender Nickelgehalt, welchen Baker in einigen englischen Bleisorten aufgefunden hat (1), genügt, um dem Krystallglase, welches mit aus solchem Blei erhaltener Mennige dargestellt wird, eine eigenthümliche bläuliche Färbung zu ertheilen. Beim *Pattinsoniren* des nickelhaltigen Blei's geht der gröfsere Theil des Nickels mit dem Silber in den flüssigen Rückstand über. Kobalt konnte Baker in keiner Bleisorte nachweisen.

Um Bleiröhren, welche zu Wasserleitungen bestimmt sind, gegen den Angriff des Wassers zu schützen, empfiehlt H. Schwarz (2), sie mit einer inneren Schichte von Schwefelblei zu versehen. Sie werden zu diesem Zweck mit der concentrirten Lösung eines alkalischen Schwefelmetalls gefüllt und etwa 15 Minuten mit derselben in Berührung gelassen.

Nach C. Reichelt (3) bedeckt sich reines Blei in einer Kochsalzlösung allmälig mit einer aus Chlorblei,

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 377; Chem. News X, 233; J. pr. Chem. XCIV, 189; Dingl. pol. J. CLXXV, 36. — (2) Dingl. pol. J. CLXIV, 315 (1862) und CLXXI, 77; J. pharm. [3] XLV, 163. — (3) Aus Kunst- und Gewerbeblatt des Königreichs Bayern in N. Jahrb. pr. Pharm. XXI, 150; Chem. Centr. 1865, 14; Dingl. pol. J. CLXXII, 155.

Bleioxydhydrat und kohlens. Blei bestehenden Kruste, während gleichzeitig die Lösung bleihaltig wird; das käufliche Kochsalz übt diese Wirkung in stärkerem Grade als reines Chlornatrium. Zinn oxydirt sich in chlornatriumhaltigem Wasser schneller als in reinem, ohne sich jedoch zu lösen; aus bleihaltigem Zinn geht im ersteren Falle Blei in Lösung. Selbst feuchtes Kochsalz nimmt in Berührung mit Blei oder bleihaltigem Zinn sehr schnell nachweisbare Mengen von Blei auf.

Cadmium.

Stadler (1) hat eine eingehende Beschreibung der Cadmiumgewinnung zu Engis in Belgien geliefert, welcher wir Folgendes entnehmen. Die zu Engis verarbeitete Zinkblende enthält roh 0,13 bis 0,21 pC. Cadmium, welcher Gehalt durch die Röstung auf 0,02 bis 0,03 pC. sinkt. Der bei dem ersten vorsichtigen Erhitzen der Reductionsröhren (so lange die heraustretende Flamme noch bräunlich ist) erhaltene Cadmiumstaub zeigt einen mittleren Gehalt von 1,70 pC. Durch eine vorläufige Destillation desselben mit Steinkohlenklein in eisernen Retorten wird ein reicheres, im Mittel 6 pC. enthaltendes Product gewonnen und aus diesem durch nochmalige Reduction in möglichst niederer Temperatur das mehr oder weniger zinkfreie Metall. Die jährliche Ausbeute beträgt ungefähr 160 Kilogrm. Technische Methoden zur Reinigung des zinkhaltigen Cadmiums sind nicht bekannt; die fractionirte Destillation der Metalle läſst sich nur ungenügend und, sofern Thongefäſse von denselben durchdrungen und eiserne davon aufgelöst werden, nicht vortheilhaft ausführen.

Zink.

Adr. Müller (2) machte weitere vorläufige Mittheilung über Sein Verfahren zur Gewinnung des Zinks (3). — A. Bolzano (4) besprach den Einfluſs der Atmo-

(1) J. pr. Chem. XCI, 359; Dingl. pol. J. CLXXIII, 286; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 878. — (2) Aus berg- und hüttenmännische Zeitung 1863, 83 in Dingl. pol. J. CLXXI, 208. — (3) Jahresber. f. 1862, 650. — (4) Dingl. pol. J. CLXXIII, 107.

sphärilien auf Zink und Eisen. — Nach J. Nicklès (1) wird Zinkblech, das zur Bedachung auf einer Unterlage von Eichenholz befestigt ist, an allen den Stellen schnell oxydirt, an welchen es feuchtwerdendes Holz berührt, während es sich im Contact mit dem trocknen Holz, sowie außer Berührung mit der Unterlage unverändert erhält. Tannenholz zeigt diese, wohl auf der Bildung einer Säure aus dem Eichenholze beruhende Wirkung nicht.

Nickel.

Ueber die an verschiedenen Orten üblichen Verfahrungsweisen zur Verarbeitung nickelhaltiger Erze, insbesondere zur Gewinnung einer nickelreichen Speise, sowie einer Legirung von Kupfer und Nickel liegt eine Mittheilung vor (2).

Eisen, Stahl.

Nach einer von Ad. Müller (3) im Princip angegebenen Methode läßt sich das Roheisen direct im Hochofen in Schmiedeeisen oder Stahl umwandeln, indem man die zur Entkohlung erforderliche Menge von Eisenoxyd auf dasselbe einwirken läßt. Das pulverige zur Dunkelrothgluth erhitzte Oxyd wird durch die heiße Gebläseluft dem Roheisen zugeführt. Das Verfahren erfordert einen tieferen Eisenkasten als das gewöhnliche, einen Druck der Gebläseluft, der mindestens 8 Zoll Quecksilberhöhe entspricht und, damit das Eisenoxyd nicht gelöst wird, eine sehr basische Schlacke.

Ueber einige Verbesserungen in dem Bessemer'schen Verfahren liegen Mittheilungen vor (4); auch wurde eine Beschreibung desselben in seiner gegenwärtigen Ausbildung und Anwendung gegeben (5).

(1) Aus den Mémoires de l'Académie de Stanislas, 1863 in Dingl. pol. J. CLXXII, 278. — (2) Aus berg- und hüttenmänn. Zeitung 1864, Nr. 7 in Dingl. pol. J. CLXXII, 364; Chem. Centr. 1864, 1016. — (3) Aus deutsche Industriezeitung 1864, Nr. 5 in Chem. Centr. 1865, 7; aus polyt. Centralbl. 1864, 285 in Bull. soc. chim. [2] I, 288. — (4) Aus Mining and Smelting Magazine VI, Nr. 32 durch berg- und hüttenmänn. Zeitung 1864, Nr. 42 in Dingl. pol. J. CLXXIV, 402; Chem. Centr. 1865, 239. — (5) Chem. Centr. 1864, 918.

Eisen, Stahl.

Zur Darstellung von Gufsstahl mischt R. Mushet (1) das durch den Bessemer'schen Procefs entkohlte hämmerbare Eisen im geschmolzenen Zustand mit 20 bis 50 pC. geschmolzenem gefeintem Roheisen. — Eine durch Zusammenschmelzen von 20 Th. Schmiedeeisen mit 80 Th. Stahl unter Zusatz von 4 Th. Braunstein und 4 Th. Borax in directem Kohlenfeuer dargestellte „Legirung" wurde R. A. Broomann (2) in England patentirt und von Demselben als Glockenmetall und zur Anfertigung schneidender u. a. Instrumente empfohlen. Sie läfst sich wie Stahl verarbeiten und härten und erhält durch Zusatz von 2 bis 3 Th. Wolfram zu der genannten Mischung noch gröfsere Festigkeit. — Eine technische Prüfungsweise des Gufsstahls beschrieb E. Resch (3).

Le Guen (4) theilte weitere, Seine früheren Resultate (5) bestätigende Versuche über den Einflufs des Wolframs auf die Eigenschaften des Roheisens mit. Er fand (6) denselben geringer bei Holzkohlenroheisen als bei Coaksroheisen, wonach bei letzterem der Erfolg theilweise auf der Abscheidung schädlicher Bestandtheile beruht. Die gröfsere Wirksamkeit des Wolframs von Zinnwalde leitet Le Guen von dem bedeutenden Gehalt desselben an Manganoxydul ab.

Verbesserungen in der Anwendung des Wasserdampfs zum Raffiniren, Puddeln oder Frischen des Roheisens wurden beschrieben von G. Parry (7) und von Weniger und J. Rossiwall (8).

(1) Aus London Journal of arts 1864, April, 219 in Dingl. pol. J. CLXXII, 481. — (2) Aus London Journal of arts 1864, Mai, 264 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 285. — (3) Dingl. pol. J. CLXXII, 360. — (4) Ann. ch. phys. [4] I, 232. — (5) Jahresber. f. 1863, 785. — (6) Compt. rend. LIX, 786; Instit. 1864, 380; J. pr. Chem. XCV, 314; Dingl. pol. J. CLXXV, 362. — (7) Aus Mechanic's Magazine 1864, 381 in Dingl. pol. J. CLXXIV, 32. — (8) Aus Berggeist 1864, Nr. 57 u. 59 in Dingl. pol. J. CLXXIV, 24.

Eisen, Stahl.

Drassdo (1) hat Beiträge zur Kenntnifs des Puddelprozesses geliefert. Beim Verpuddeln von grauem Roheisen mit eisenoxyduloxydreicher Gaarschlacke (wobei die Verdickung durch Wasser bewirkt und keine Schlacke abgelassen wurde), fand Er in den 4 Phasen des Processes: A Einschmelzen; B Verdicken; C Aufkochen und Gaarmachen; D Luppenmachen für die Schlacken beispielsweise folgende Zusammensetzung :

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	PO_5	S	Fe
A.	26,80	6,86	0,93	56,17	7,45	0,82	0,22	1,90	0,18	48,82
B.	31,93	3,44	0,82	54,98	8,30	Spur	Spur	2,10	0,17	45,16
C.	31,51	0,88	0,44	57,70	8,39	—	—	2,37	0,18	45,50
D.	27,13	6,11	0,09	59,00	7,04	—	—	2,14	0,04	49,90

In der ersten Periode wird demnach auf Unkosten des Eisenoxydes der Schlacken zuerst der Siliciumgehalt des Roheisens, später in geringerem Maafse der Phosphor, das Mangan und zuletzt der Schwefel oxydirt. In der zweiten Periode bildet sich wieder Eisenoxyd, welches in der Periode des Aufkochens die Oxydation des Kohlenstoffs und der Reste von Mangan und Phosphor veranlafst; in der letzten nimmt die Schlacke in Folge reichlicher Bildung von Eisenoxyd nahezu wieder ihre ursprüngliche Zusammensetzung an.

Schafhäutl (2) machte Mittheilung über das durch Glühen in der Luft und durch Glühen in Berührung mit Kohle verbrannte Eisen sowie über das verschiedene Verhalten des Eisenblechs in der Glühhitze, je nachdem es aus Holzkohlenheerdeisen oder aus Steinkohleneisen erhalten ist. Er beschrieb ferner Verbesserungen im Puddelverfahren.

L. Cailletet (3) besprach, wie die Blasenbildung bei dem Erhitzen und Cementiren des Schmiedeeisens sich

(1) Aus polyt. Centralbl. 1864, 243 in Chem. Centr. 1865, 5; Bull. soc. chim. [2] I, 286. — (2) Aus Kunst- und Gewerbeblatt für Bayern 1863, 321 in Dingl. pol. J. CLXXIV, 21. — (3) Compt. rend. LVIII, 327; Dingl. pol. J. CLXXII, 357; vgl. auch S. 90 dieses Berichtes.

durch die von Deville (1) beobachtete Permeabilität desselben für Gase erklären lasse. — Ein Ungenannter (2) findet dagegen, daſs die Blasenbildung an schweiſswarmen Schmiedeeisenstäben durch die Reaction der eingeschlossenen Schlacke auf kohlenhaltige Stellen, also durch die Entstehung von Kohlenoxyd veranlaſst wird, und deſshalb um so auffallender eintritt, je mehr Schlacke dem Eisen noch beigemischt ist; schlecht gepuddeltes Eisen blähe sich nach jedem Hammerschlage bauchig auf. In gleicher Weise habe auch die Blasenbildung bei der Cementirung in der Einwirkung des festen Kohlenstoffs auf Schlackentheilchen ihren Grund. Entkohlter Guſsstahl (der keine Schlacke mehr enthält) werde bei abermaligem Cementiren niemals blasig.

Ausführliche Mittheilung über die Eisenproduction in Northumberland und Durham machte J. Lowthian Bell (3); über die dortige Stahlindustrie Th. Spencer (4).

Aluminium.

Nach N. Basset (5) eignen sich zur Reduction des Chloraluminiumnatriums alle diejenigen Metalloïde und Metalle, welche dasselbe unter Bildung von Chloriden zersetzen, die flüchtiger sind als Chloraluminium oder leichter schmelzbar als das Natriumdoppelsalz. Das Zink empfiehlt Basset als zweckmäſsigstes Reductionsmittel, weil es sich leicht mit Aluminium legirt. Bei der Einwirkung von Zink auf das Natriumdoppelsalz erhält man nach Demselben zunächst, neben Chlorzinknatrium, eine leicht schmelzbare Zinkaluminiumlegirung, die durch wiederholtes Umschmelzen mit neuem Doppelsalz, zuletzt in der Weiſsglühhitze, bei Luftabschluſs und unter Zusatz von wenig Fluſsspath in reines Aluminium übergeht. Ein etwaiger

(1) Jahresber. f. 1863, 26. — (2) Dingl. pol. J. CLXXIII, 125. — (3) Rep. 33 Br. Assoc., Reports, 730. — (4) Rep. 33 Br. Assoc., Reports, 764. — (5) Aus Armengaud's Génie industriel 1864, Juillet, 22 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 359; J. pr. Chem. XCIII, 61; bestätigende Angaben finden sich Dingl. pol. J. CLXXVII. 327.

aus dem Zink stammender Eisengehalt desselben soll durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure beseitigt werden, worauf der gewaschene Rückstand mit Flufsspath und Kryolith geschichtet und unter Zusatz einiger Procente Chloraluminiumnatrium geschmolzen wird. Genauer ist dieses für Frankreich patentirte Verfahren nicht beschrieben.

J. L. Bell (1) und C. Karmarsch (2) haben Beiträge zur Geschichte des Aluminiums geliefert. Probestückchen verschiedener Gufsbarren des käuflichen Metalls ergaben nach Karmarsch's Mittheilung bei der Analyse von Kraut (a, b) und von Sauerwein (c) die Zusammensetzung :

	Al	Fe	Si	Pb	
a.	—	1,67	0,04	—	
b.	—	2,20	0,12	—	
c.	97,20	2,40	0,25	Spur	Summe 99,85.

Silber-legirungen.

E. Peligot (3) hat die Silber-Zink- und Silber-Kupfer-Zink-Legirungen von der Zusammensetzung :

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Ag	950	900	800	900	800	835
Zn	50	100	200	50	100	93
Cu				50	100	72

dargestellt und bezüglich ihrer Brauchbarkeit als Münz- und Juweliermetall untersucht. Sie sind leichter schmelzbar als die Silber-Kupfer-Legirungen, nach dem Gufs sämmtlich sehr homogen, ductil und besitzen starken Klang und bedeutende Elasticität; durch einfaches Ausglühen erhalten sie ihre Dehnbarkeit wieder, wenn sie durch wiederholtes Auswalzen spröde geworden sind. Sie haben eine schöne weifse, bei a, b und c nur unmerklich von der des reinen Silbes abweichende Farbe; in einer schwefel-

(1) Rep. 33 Br. Assoc., Notices and Abstracts, 32. — (2) Dingl. pol. J. CLXXII, 49; theilweise J. pr. Chem. XCI, 502. — (3) Compt. rend. LVIII, 645; Ann. ch. phys. [4] II, 430; Bull. soc. chim. [2] I, 455; J. pr. Chem. XCIII, 62; Dingl. pol. J. CLXXII, 433; Chem. Centr. 1864, 894; Chem. News IX, 199.

wasserstoffhaltigen Atmosphäre verändern, sie sich wenig und um so weniger, je mehr Zink sie enthalten; die Legirung c bewahrt ihre Farbe und ihren Glanz sogar in Lösungen von Mehrfach Schwefelmetallen. — Die Legirungen Ag_2Zn und $AgZn$ fand Peligot ziemlich dehnbar, die den Formeln Ag_2Zn_3 und $AgZn_2$ entsprechenden dagegen so spröde, daſs sie sich nicht auswalzen lassen.

Bronce.

In der Absicht zu ermitteln, ob die Zusammensetzung der Bronce auf die Beschaffenheit der Patina, die darauf entsteht, von Einfluſs ist, wurde durch den Verein für Gewerbfleiſs in Preuſsen die Untersuchung von 10 verschiedenen Broncen veranlaſst, von welchen es feststeht, daſs sie in freier Luft (nicht unter Wasser oder im Boden) einen schön grünen Ueberzug angenommen haben. Die von Magnus (1) veröffentlichten Analysen ergaben in diesen Legirungen den Gehalt an Kupfer von 94,5 bis 77 pC., den Gehalt an Zinn von 9 bis 0,8 pC., den Gehalt an Zink von 19,40 pC. bis Null schwankend. Die verschiedenartigsten Broncen scheinen demnach eine schön grüne Patina annehmen zu können, wenn auch ihre Zusammensetzung vielleicht einen Einfluſs auf die Zeit übt, innerhalb welcher sich dieselbe bildet. Daſs im Freien aufgestellte Broncestatüen gegenwärtig in Städten fast überall durch einen schwarzen Ueberzug verunstaltet werden, beruht nach Magnus wahrscheinlich auf der durch schwefelhaltige Emanationen veranlaſsten Bildung von Schwefelkupfer.

Olivier (2) fand die Legirung einer antiken celtischen Pfeilspitze (1,345 Grm. wiegend) aus Sn 24,53 pC.; Pb 5,20 pC.; Cu 70,30 pC. (Summe 100,03) bestehend. Dieselbe schien gegossen, war von geringer Sprödigkeit und auf dem Bruch krystallinisch und silberweiſs. Andere

(1) Aus den Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleiſses in Preuſsen 1864, 27 in Dingl. pol. J. CLXXII, 370; Chem. Centr. 1865, 28. — (2) Russ. Zeitschr Pharm. II, 467.

Pfeilspitzen von demselben Fundort (Gouvernement Jekaterinoslaw in Rufsland) waren spröder und enthielten aufser den genannten Metallen noch Wismuth.

Messing. A. Bobierre (1) hat auf den Zinkverlust beim Giefsen und heifsen Auswalzen des Messings aufmerksam gemacht. Für Messing, welches im Augenblick des Gusses 44 pC. Zink enthielt, ergab sich

nach kaltem Auswalzen der Zinkgehalt = 40,97 pC., das spec. Gew. = 8,3623
„ heifsem „ „ „ = 40,54 „ „ „ „ = 8,3491

Eine beim Gusse 40 pC. Zink enthaltende Legirung ergab

nach kaltem Auswalzen den Zinkgehalt = 36,19 pC., das spec. Gew. = 8,268
„ heifsem „ „ „ = 35,27 „ „ „ „ = 8,220

Aluminiumbronce. G. Moreau (2) hat einige von P. Morin bezüglich der Aluminiumbronce (3) gemachte Beobachtungen veröffentlicht. Die aus 10 Th. Aluminium und 90 Th. Kupfer erhaltene Legirung ist spröde und wird nur durch wiederholtes Umschmelzen dehnbar. Morin betrachtet diese etwas weniger als 10 pC. Al enthaltende Legirung als eine chemische Verbindung (die Formel Cu_8Al_2 erfordert 9,7 pC. Al), welche Annahme durch die Thatsache unterstützt wird, dafs bei dem Zusammenschmelzen bedeutende Wärmeentwickelung stattfindet. Auch Legirungen mit 5 und mit 7,5 pC. werden homogen; solche mit 6, 7 und 8 pC. lassen dagegen unverändertes Aluminium unterscheiden. Die Farbe der nahezu 5 und 10 pC. enthaltenden Legirungen ist der des Goldes ähnlich, bei der 7,5 pC. enthaltenden ins Grünliche spielend. Nahe bis zu ihrem Schmelzpunkte erhitzt, läfst sich die Aluminiumbronce durch Hammerschläge in Fragmente zertheilen, welche krystallinischen Bruch und völlig gleichförmige Zusammensetzung zeigen.

(1) Compt. rend. LIX, 124; Dingl. pol. J. CLXXIV, 138. — (2) Aus Armengaud's Génie industriel 1863, Déc., 291 durch polyt. Centralbl. 1864, 312 in Dingl. pol. J. CLXXI, 434; Chem. Centr. 1864, 1019. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 657.

In heifsem Zustande kann sie etwa bei derselben Temperatur wie Gufsstahl geschmiedet werden, durch Ablöschen wird sie geschmeidig, durch Walzen oder Schmieden in der Kälte dagegen spröde. — Eine solche von Morin stammende Aluminiumbronce fand Sauerwein (1) bestehend aus Cu 90,1 pC.; Al 9,6 pC.; Fe 0,4 pC.; Pb Spuren; Summe 100,1.

Conservirung von Metallen.

Auf eine bis jetzt nur im Auszug vorliegende Abhandlung von Becquerel (2) über die Conservirung des Eisens und Kupfers im Seewasser, insbesondere über die Grundsätze, welche bei der rationellen Disposition der zum Schutz der metallenen Schiffsbekleidungen angebrachten Zink- und Eisenplatten leiten müssen; ebenso wie auf eine zweite Abhandlung (3) desselben Forschers, in welcher die Conservirung gufseiserner und schmiedeeiserner Gegenstände in süfsem Wasser erörtert ist, können wir nur hinweisen. — A. Bobierre (4) hat gelegentlich dieser Mittheilung an Seine früheren Versuche (5) über das zum Schiffsbeschlag geeignete Messing erinnert.

Ueberziehen metallischer Gegenstände mit anderen Metallen.

Gufseisen läfst sich nach Dullo (6) durch mehrstündiges Einlegen in eine Lösung von 25 Grm. Kupferoxyd in 170 Grm. roher Salzsäure, 250 CC. Wasser und 500 CC. Alkohol mit einer fest haftenden Kupferschicht überziehen; durch wiederholtes Abwaschen mit Salzsäure und Natronlauge, zuletzt mit Wasser, wird ein etwaiger Niederschlag von Kupferchlorür entfernt. Einen silberweifsen Ueberzug erhalten solche verkupferte gufseiserne Gegenstände, wenn sie mit metallischem Zink in Berührung in eine gelind erwärmte Lösung von 10 Grm. Eisenchlorür in 500 CC. 60 pC. Alkohol getaucht werden.

(1) Dingl. pol. J. CLXXII, 56; J. pr. Chem. XCI, 502. — (2) Compt. rend. LIX, 15; Dingl. pol. J. CLXXIV, 41; Chem. Centr. 1865, 8. — (3) Compt. rend. LIX, 718; Dingl. pol. J. CLXXV, 142. — (4) Compt. rend. LIX, 124; Dingl. pol. J. CLXXIV, 188. — (5) Jahresber. f. 1858, 616. — (6) Dingl. pol. J. CLXXIV, 462.

Ueberziehen metallischer Gegenstände mit anderen Metallen.

F. Weil (1) hat eine allgemeinere Methode beschrieben, um metallische Gegenstände mit einem gleichförmigen und dichten Ueberzug eines andern Metalls oder einer Legirung zu versehen. Sie beruht auf der Anwendung alkalischer (wenn nöthig durch nichtflüchtige organische Substanzen vermittelter) Lösungen der Metalloxyde, in welche das zu überziehende Object für sich oder in Berührung mit einem andern Metall bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur eingetaucht wird. Als *Verkupferungs*flüssigkeit dient eine aus 350 Grm. krystallisirtem schwefels. Kupfer, 1500 Grm. weins. Natronkali, 800 Grm. Aetznatron (mit 50 bis 60 pC. Natrongehalt) und 10 Liter Wasser dargestellte Lösung. Gegenstände von Eisen, Gufseisen oder Stahl werden mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Natronlauge und mit Wasser gewaschen und an einem Zinkdraht befestigt in dieser Lösung suspendirt. (Ohne Berührung mit Zink wirkt Eisen nicht auf die Lösung ein; wesentlich ist für die Bildung eines dichten Kupferüberzugs, dafs die Contactfläche zwischen Zink und Eisen geringe Ausdehnung hat). Durch Eintauchen in andere (nicht näher angegebene) Kupferlösungen lassen sich dem Ueberzug verschiedene Färbungen ertheilen. Wenn die alkalische Kupferlösung nach längerem Gebrauch erschöpft ist, so scheidet man den Zinkgehalt durch Schwefelnatrium ab und löst in dem Filtrat die erforderliche Menge von schwefels. Kupfer wieder auf. Zink und Blei bekleiden sich in der Kupferlösung mit einer dünnen, bei weiterem Eintauchen nicht zunehmenden Schicht, indem sie einen kleinen Theil des Kupferoxydes reduciren. Reines Zinn wirkt nicht auf die Lösung ein, in Berührung mit Zink scheidet es unter Bildung von Zinnoxyd den ganzen Kupfergehalt als Oxydul ab. Platin läfst sich in Berüh-

(1) Ann. ch. phys. [4] IV, 374; Dingl. pol. J. CLXXVII, 40; im Ausz. Compt. rend. LIX, 761; Instit. 1864, 369; Bull. soc. chim. [2] II, 472; J. pharm. [4] I, 126; Dingl. pol. J. CLXXV, 31; Chem. Centr. 1865, 746.

rung mit Zink verkupfern. — Ueberzüge von *Zink* werden auf Kupfer oder verkupferten Metallen erhalten, indem man sie in eine auf 60 bis 100° erhitzte concentrirte Kali- oder Natronlösung taucht und mit Zink in Contact setzt; schneller bildet sich der Ueberzug, wenn die Zinkplatte mit Blei in Berührung steht. — Kupfer, Eisen, Gufseisen und Stahl lassen sich mit einer Schicht von *Zinn* oder *Blei* überziehen, entweder indem man sie mit einer Zinkplatte verbunden in eine auf 100° erhitzte Lösung von Blei- oder Zinnsalz in alkalischer Lauge eintaucht (in diesem Falle schlägt sich zugleich Zink nieder) oder indem man das zu überziehende Metall in die alkalische Zinn- oder Bleilösung bringt und in diese ein poröses Gefäfs stellt, welches Zink (oder besser Zink und Eisen) und Natronlauge enthält; das Zink wird mit dem zu überziehenden Metall leitend verbunden. In einer mit Zinnchlorid oder zinns. Kali versetzten alkalischen Kupferlösung erhält Eisen bei gleicher Behandlung wie oben einen *Bronce*überzug; auch das mit dem Eisen in Berührung stehende Zink wird hierbei broncirt, ohne dafs jedoch eine Fällung von Kupferoxydul statt fände (1). In einer alkalischen *Kobalt-* oder *Nickel*lösung bleibt Eisen, für sich oder mit Zink in Berührung, unverändert; Kupfer überzieht sich in derselben im Contact mit Zink, wenn die Lösung erwärmt wird, mit einer Schichte von Kobalt und Zink oder Nickel und Zink.

Ueberziehen metallischer Gegenstände mit anderen Metallen.

(1) Nach einer vorliegenden Angabe (Dingl. pol. J. CLXXII, 286) können *Messing*überzüge auf Kupfer, Zink, Zinn und Legirungen, schwieriger auch auf Eisen erhalten werden, indem man die Metalle, mit dem negativen Pol einer aus zwei Elementen bestehenden Bunsen'schen Batterie verbunden, in eine siedende Lösung von Cyankupfer- und Cyanzinkkalium (1 Th. schwefels. Kupfer und 8 Th. schwefels. Zink werden mit der nöthigen Menge von Cyankalium in 250 Th. Wasser gelöst) eintaucht; eine gleichzeitig in das Bad getauchte Messingplatte wird mit dem positiven Pol in Verbindung gesetzt. Auch eine Lösung von $^1/_8$ Th. Cyankupfer (Cu_2Cy), $^1/_{16}$ Th. Cyanzink, 1 Th. Cyankalium und 1 Th. kohlens. Ammoniak in 10 Th. Wasser ist zu demselben Zweck anwendbar; sie wird beim Gebrauch auf 65° erhitzt.

Kupfer und Kupferlegirungen nehmen durch einen dünnen Platinüberzug eine Bronce- bis helle Stahlfarbe an. Nach einer vorliegenden Mittheilung (1) besteht ein zweckmäfsiges Verfahren zur Herstellung solcher Ueberzüge darin, die an einem Kupferdraht befestigten Gegenstände in einer gesättigten wässerigen Lösung von Weinstein einige Augenblicke zu beizen, mit Wasser abzuwaschen und nun zuerst in eine kochende schwache Lösung von Platinchlorid (1 Th. Platin in 3350 Th.), sobald aber eine Aenderung der Farbe bemerklich wird, in eine etwas concentrirtere und auf 45° erwärmte Lösung einzutauchen und bis zum Eintritt der gewünschten Färbung zu bewegen. Die Gegenstände werden dann abgewaschen und in warmer Holzasche getrocknet.

Metalloïde, Säuren, Alkalien, Salze. Allgemeines.

Th. Richardson, J. C. Stevenson und R. C. Clapham (2) haben über den Zustand der chemischen Industrie in Nordengland berichtet; de Freycinet (3) über die Mafsregeln, welche in England zur Beseitigung gesundheitsschädlicher Einflüsse in der chemischen und technischen Industrie in Anwendung gekommen sind.

Schwefel.

Verfahrungsweisen zur Gewinnung des Schwefels aus Sodarückständen wurden beschrieben von W. Schnell (4) (Oxydiren der Rückstände an der Luft, Auslaugen und Zersetzen des unterschwefligs. Kalks durch Salzsäure oder durch Rösten) und von E. Bath (5) (Zersetzung der Rückstände durch Salzsäure und Zusammenleiten des entwickelten Schwefelwasserstoffs mit schwefliger Säure). —

(1) Aus dem Moniteur scientifique in J. pr. Chem. XCII, 438. — (2) Rep. 33 Br. Assoc., Reports, 701; Chem. Centr. 1864, 783. — (3) Ann. min. [6] V, 1; einzelne Auszüge in Dingl. pol. J. CLXXIV, 425, 464. — (4) Chem. News IX, 11. — (5) Chem. News IX, 107. —

M. H. Eleland (1) erhitzt zu gleichem Zweck den Inhalt der (mit Eisenoxyd beschickten) Gasreiniger in eisernen Retorten auf etwa 600° (wobei ein beträchtlicher Theil des Schwefels destillirt, ein anderer sich mit dem Eisen der Retorte verbindet), überläfst den Rückstand befeuchtet der Oxydation an der Luft und entzieht der oxydirten Masse die gebildete Schwefelsäure durch Auslaugen mit Ammoniak.

Chlor.

Nach Clemm (2) läfst sich das jetzt in so grofsen Mengen vorkommende Chlormagnesium in der Weise zur Chlorbereitung benutzen, dafs man die auf 44° Baumé (1,438 spec. Gew.) verdampfte Lösung desselben noch heifs mit soviel Braunstein mischt, dafs das Gemenge auf 2 Aeq. Chlormagnesium 1 Aeq. Mangansuperoxyd enthält, und die erkaltete in Stücke zerschlagene Masse auf dem Boden einer gemauerten Kammer ausbreitet, worin man sie der Einwirkung des überhitzten Wasserdampfs (von etwa 300°) aussetzt (3). — Für sich mit überhitztem Wasserdampf behandelt, liefert das Chlormagnesium Salzsäure und Magnesia; letztere geht beim Aussetzen in eine Atmosphäre von Wasserdampf und Kohlensäure in das gewässerte kohlens. Salz ($MgO, CO_2 + 3HO$) über, welches statt des kohlens. Kalks (aber vortheilhafter, sofern Chlormagnesium entsteht) in der von Dunlop (4) angegebenen Weise zur Zersetzung des Manganchlorürs verwendbar ist.

Salzsäure.

Nach A. Houzeau (5) ist das Arsen in der mittelst arsenhaltiger Schwefelsäure dargestellten Salzsäure, sofern

(1) Aus Journal für Gasbeleuchtung 1868, 365 durch polyt. Centralbl. 1864, 848 in Bull. soc. chim. [2] II, 64. — (2) Aus Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure VIII, 343 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 126. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 659. — (4) Jahresber. f. 1856, 792. — (5) Compt. rend. LIX, 1025; Bull. soc. chim. [2] III, 19; J. pharm. [4] I, 94; J. pr. Chem. XCIV, 417; Chem. Centr. 1865, 717; Dingl. pol. J. CLXXVI, 122; das auf die Reinigung Bezügliche auch Chem. News XI, 78.

Salzsäure. dieselbe beim Verdunsten über Natronhydrat im leeren Raum kein Arsen im Rückstand läfst, als Arsenchlorür enthalten. Im Mittel fand Er 0,1 Grm. Arsenchlorür in 1 Kilogrm. der käuflichen Säure, wonach allein die französische Production jährlich etwa 7000 Kilogrm. Arsenchlorür in Umlauf setzt. Verdünnte arsenfreie Salzsäure bleibt nach Houzeau zurück, wenn die concentrirte arsenhaltige bis auf $^2/_3$ verdampft wird. Zur Darstellung reiner rauchender Säure empfiehlt Derselbe, der arsenhaltigen für je 1 Liter 0,1 Grm. chlors. Kali zuzusetzen und sie aus einem Kolben in der Weise zu destilliren, dafs der Dampf eine mit Kupferspänen und an ihrem oberen Ende mit Asbest gefüllte 0,5 Met. lange Glasröhre vom Durchmesser der Verbrennungsröhren durchstreicht, an welche sich die Ableitungsröhre anschliefst. Durch eine zweite in dem Kork des Kolbens befestigte und einige Centimeter in die Säure tauchende Röhre mufs während der Destillation beständig ein Strom von Salzsäure nachfliefsen, welche in 1 Liter 1 Grm. chlors. Kali gelöst enthält. Da alles Arsen als Arsensäure im Kolben zurückbleibt und das entweichende Chlor durch das Kupfer gebunden wird, so enthält das Destillat bei gut geleiteter Destillation weder Arsen noch freies Chlor.

Kali. J. Scattergood (1) fand in dem Grünsand von Blanwoodtowk (New-Jersey).

	SiO_3	Lösl. SiO_3	FeO	Al_2O_3	KO	NaO	CaO	MgO	PO_5	HO	Summe
a.	5,0	48,0	22,74	6,61	5,01	1,08	1,97	1,37	4,82	7,50	104,10
b.		48,0			6,84	1,47		1,00			

Bei der Digestion mit verdünnten Säuren geht die grüne Materie in Lösung, während die Kieselsäure farblos und mit der Form des Sandes zurückbleibt. Da sich der Kaligehalt weder durch Kalkhydrat noch durch Gyps auf nassem Wege und nur schwierig durch verdünnte Salzsäure ex-

(1) Chem. News X, 86; Bull. soc. chim. [2] II, 473.

trahiren läfst, so empfiehlt Scattergood den Sand zur Gewinnung von Alaun in der Wärme mit Schwefelsäure zu behandeln (1). Aus 7000 Th. gewaschenem Grünsand wurden mittelst 1750 Th. Schwefelsäure 1236 Th. Kalialaun erhalten, aus der gleichen Menge des vorläufig gerösteten Materials 1686 Th.

Potasche.

H. Grüneberg (2) hat eine gröfsere Zahl von Potaschesorten noch dem von Ihm beschriebenen Verfahren (S. 700) analysirt.

Schwefels. Natron.

Um die Schwefelsäure des Gypses zur Darstellung von schwefels. Natron nutzbar zu machen, leitet E. F. Anthon (3) in verdünnte Kochsalzlösung, in welcher gebrannte Magnesia und schwefels. Kalk (je 1 Aeq. auf 1 Aeq. Chlornatrium) suspendirt sind, Kohlensäure bis zur Sättigung der Magnesia ein. In Folge der Umsetzung zwischen Kalk- und Magnesiasalz wird der erstere als kohlens. Salz gefällt; das Filtrat liefert durch Verdunsten eine Krystallisation von Glaubersalz und eine Mutterlauge von Chlormagnesium.

Nach H. L. Buff (4) beruht die von Siemens (5) beschriebene Zersetzung des Gypses durch Kochsalz und Wasserdampf nicht auf einer Einwirkung der beiden Salze für sich oder unter dem Einflufs des Wasserdampfs, sondern auf der Corrosion des eisernen Apparates durch letzteren. Das unter Freiwerden von Wasserstoff entstehende Eisenoxydul setzt sich mit dem Chlornatrium zu Eisenchlorür und Natron, und das Eisenchlorür mit dem Wasserdampf wieder zu Eisenoxydul und Salzsäure um. Der entbundene Wasserstoff reducirt einen Theil des schwefels. Kalks zu Schwefelcalcium, auf welches die

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 638. — (2) Dingl. pol. J. CLXXI, 139; Chem. Centr. 1864, 616. — (3) Aus Stamm's illustr. Zeitschr. 1863, 309 in Dingl. pol. J. CLXXI, 138; Chem. Centr. 1864, 959; Bull. soc. chim. [2] I, 347. — (4) Dingl. pol. J. CLXXII, 282. — (5) Jahresber. f. 1863, 738.

übrigen Producte wieder einwirken. Zur technischen Verwerthung erscheint eine so verwickelte und von der Zerstörung des Apparates abhängige Reihe von Umsetzungen nicht geeignet.

Soda und kohlens. Kali mittelst Kieserit.

Clemm (1) hat über die Anwendbarkeit des zu Stasfurth so reichlich vorkommenden und in seinem Verhalten von der gewöhnlichen kryst. schwefels. Magnesia ($MgOSO_3 + 7 HO$) abweichenden Kieserits (2) Mittheilung gemacht. In einem Strom von Wasserdampf zum Glühen erhitzt, giebt derselbe seinen Gehalt an Schwefelsäure vollständig und unzersetzt ab. Alkalische Chlormetalle werden durch Kieserit sowohl auf trocknem wie auf nassem Wege zerlegt. Erhitzt man 2 Aeq. Kieserit bei Gegenwart von Wasserdampf mit 1 Aeq. Chlornatrium, so wird dieses unter Entweichen von Salzsäure noch unterhalb der Schmelzhitze vollständig in schwefels. Natron verwandelt. — In Wasser ist Kieserit nur wenig löslich, leicht aber und unter Bildung eines schwefels. Doppelsalzes in siedenden Lösungen alkalischer Chlormetalle; bei Anwendung gleicher Aequivalente wird die Hälfte, bei Anwendung von 2 Aeq. Kieserit auf 1 Aeq. Chlormetall und längeres Kochen die ganze Menge des letzteren zersetzt. Wird die so erhaltene Lösung zur Trockne verdampft, und zur Zersetzung des Chlormagnesiums in einem Strom von Wasserdampf geglüht, so bleibt ein Gemenge des Doppelsalzes mit Magnesia zurück, aus welchem, wenn Chlornatrium angewandt worden war, durch Auslaugen und Verdampfen krystallisirtes schwefels. Natron erhalten wird (da das Natriumdoppelsalz sich beim Verdampfen zersetzt). Erhitzt man eine Lösung von Chlorkalium und Kieserit oder schwefels. Magnesia unter einem Druck von 10 Atmosphären, so scheidet sich der Kaligehalt als

(1) Bull. soc. chim. [2] I, 297. — (2) Jahresber. f. 1860, 788; f. 1862, 756.

schwefels. Kali ab. Aus einer Lösung von schwefels. Kali (oder dem Doppelsalz $KO, SO_3 + MgO, SO_3$) und einer dem ganzen Schwefelsäuregehalt entsprechenden Menge von Chlornatrium krystallisirt bei — 18 bis 20° schwefels. Natron ($NaO, SO_3 + 10 HO$), während Chlorkalium und Chlormagnesium in Lösung bleiben. — Die auf die angegebene Weise erhaltenen schwefels. Salze oder Doppelsalze werden nun nach Clemm zur Darstellung der kohlens. Alkalien mit 25 bis 30 pC. feingepulverter Holzkohle oder aschenarmer Steinkohle gemischt und auf einer Sohle von Magnesiasteinen erhitzt, wobei die Zersetzung leicht erfolgt und die ganze Mischung weit unter der für das Leblanc'sche Verfahren erforderlichen Temperatur in Fluſs geräth. Nach dem Erkalten in verschlossenen Gefäſsen wird die poröse aus Schwefelmetall, kohlens. Alkali, Magnesia und Kohle bestehende Masse mit einer feuchten luftfreien Atmosphäre von Kohlensäure (diese wird durch Ueberleiten der Verbrennungsgase über Magnesiahydrat und Glühen des Productes dargestellt) bis zur Sättigung in Berührung gelassen, und dann auf 300° erhitzt, worauf man durch Auslaugen eine Lösung von reinem kohlens. Alkali und einen Rückstand von Magnesia erhält. — Die bei den angeführten Processen entwickelte Salzsäure läſst Clemm auf geglühten porösen Thon einwirken, um durch Auslaugen eine Lösung von Chloraluminium zu gewinnen, aus welcher durch Zusatz von 1 Aeq. des Doppelsalzes $KO, SO_3 + MgO, SO_3$ und 2 Aeq. Kieserit oder schwefels. Magnesia Alaun gefällt werden kann. Durch Digestion von schwefels. Kalk mit kohlens. Magnesia ($MgO, CO_2 + 3 HO$) bei 50 bis 70° unter beständigem Bewegen wird endlich wieder schwefels. Magnesia und kohlens. Kalk erhalten.

Soda und kohlens. Kali mittelst Kieserit.

A. Scheurer-Kestner hat Seine früheren Untersuchungen (1) über die Theorie des Leblanc'schen Ver-

Soda.

(1) Jahresber. f. 1862, 663; f. 1863, 739.

Soda.

fahrens der Sodabereitung durch weitere Mittheilungen ergänzt. Er fand zunächst (1), dafs in verschiedenen Verhältnissen bereitete Gemenge von kohlens. Kalk und Schwefelnatrium, der Rothglühhitze ausgesetzt, bei dem Auslaugen des Glühproductes eine Quantität von kohlens. Natron liefern, welche dem angewandten Gewicht von kohlens. Kalk proportional ist, wie folgende Beispiele zeigen :

		I.	II.	III.	IV.
Angewandt	NaS	80	80	80	80
	CaO, CO_2	50	85	110	130
Durch Auslaugen erhalten	NaS	36,4	9,8	0,8	0,3
	NaO, CO_2	58,5	89,1	86,9	79,9
	NaO, SO_3	10,1	1,1	5,7	5,8
	NaO, HO	—	—	7,1	14,0.

Selbst ein grofser Ueberschufs von Schwefelnatrium ist auf dieses Ergebnifs ohne Einflufs; bei überschüssigem kohlens. Kalk tritt Aetznatron auf. — Schwefelnatrium wirkt in der Rothglühhitze auf Aetzkalk nicht ein; die Umsetzung findet nur bei Gegenwart von Kohlensäure oder mit kohlens. Kalk statt. Da die Reduction des schwefels. Natrons durch Kohle eine höhere Temperatur erfordert als diejenige ist, bei welcher die Reaction des kohlens. Kalks auf das Schwefelnatrium stattfindet, so geht das Schwefelnatrium im Mafse seiner Bildung sogleich in kohlens. Salz über, und es läfst sich daher zu keiner Zeit die ganze dem schwefels. Natron entsprechende Menge von Schwefelnatrium nachweisen. Das bei dem Schmelzen entweichende Kohlenoxydgas rührt, wie Scheurer-Kestner weiter fand (2), ausschliefslich von der Zersetzung des kohlens. Kalks durch Kohle her, welche Reaction

(1) Compt. rend. LVIII, 501; Instit. 1864, 95; Bull. soc. chim. [2] I, 169; J. pr. Chem. XCV, 81; Chem. Centr. 1864, 428; Dingl. pol. J. CLXXIII, 130; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 66; Chem. News IX, 111; eine ausführlichere und auch die früheren Versuche umfassende Abhandlung in Ann. ch. phys. [4] I, 412. — (2) Compt. rend. LIX, 659; Bull. soc. chim. [2] II, 475; Dingl. pol. J. CLXXV, 290.

Soda.

im Allgemeinen erst nach der Bildung des kohlens. Natrons eintritt. Nur wenn bei dem Schmelzprozeſs eine zu hohe Temperatur angewandt wird, unterliegt auch ein Theil des gebildeten kohlens. Natrons der Einwirkung der Kohle; es entsteht Kohlenoxyd und Aetznatron, sowie eine kleine Menge Zweifach-Schwefelnatrium, nie aber Mehrfach-Schwefelcalcium. Der normale Sodabildungsprozeſs durchläuft demnach 3 Phasen, von welchen die beiden ersten theilweise gleichzeitig stattfinden: I. Reduction des schwefels. Natrons; II. Umsetzung des Schwefelnatriums mit dem kohlens. Kalk; III. Zersetzung des kohlens. Kalks durch Kohle, entsprechend den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad 10\,NaO, SO_3 + 20\,C = 10\,NaS + 20\,CO_2;$$
$$\text{II.}\quad 10\,NaS + 10\,CaO, CO_2 = 10\,NaO, CO_2 + 10\,CaS;$$
$$\text{III.}\quad 4\,CaO, CO_2 + 4\,C = 4\,CaO + 8\,CO.$$

Die theoretische Menge der anzuwendenden Kohle beträgt für 100 Th. schwefels. Natron 20,2 Th. Der Zusatz von überschüssigem kohlens. Kalk hat den doppelten Zweck, einem in Folge unvollständiger Mischung eintretenden localen Mangel zu begegnen und ein sichtbares Criterium für die Beendigung der Operation zu bieten. Die Schmelze ist aus dem Ofen zu ziehen, nachdem die Entwickelung von Kohlenoxyd begonnen hat und bevor sie beendigt ist. Scheurer-Kestner hebt zuletzt noch hervor, daſs die Annahme, es bilde sich bei dem Sodaschmelzprozesse unlösliches Calciumoxysulfuret, überflüssig ist und mit der Bildung von Aetznatron beim Auslaugen und der Abwesenheit von Kalk in den Rückständen im Widerspruch steht, und daſs der Gehalt der Lauge an Schwefelnatrium sich aus der Umsetzung des kohlens. Natrons mit dem schwerlöslichen Schwefelcalcium erklärt. — Dubrunfaut (1) hat einige Resultate älterer Versuche mitgetheilt, welche

(1) Aus Les Mondes par M. l'abbé Moigno II, 311 (1868) in Bull. soc. chim. [2] I, 346; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 426.

Soda.

mit den Beobachtungen von Scheurer-Kestner vollständig übereinstimmen.

R. Wagner (1) hat die Versuche besprochen, welche bezüglich der Darstellung von Soda mittelst Kochsalz und Oxalsäure bis jetzt vorliegen. Nach Seiner eigenen Beobachtung wird das (durch Fällen einer concentrirten Kochsalzlösung mit überschüssiger Oxalsäure nach der Gleichung : $NaCl + C_4H_2O_8 = C_4HNaO_8 + HCl$ erhaltene) saure oxals. Natron beim Kochen mit Kreide oder besser mit frisch gefälltem kohlens. Kalk unter Bildung von oxals. Kalk in neutrales Salz verwandelt, beim Kochen mit Kalkmilch wird es dagegen vollständig zerlegt. Die Schwierigkeit, dieses Verhalten für die Sodabereitung nutzbar zu machen, liegt nach Ihm in der Verarbeitung des oxals. Kalks und der wohlfeilen Wiedergewinnung der Oxalsäure. — Wagner (2) hat ferner eine Zusammenstellung der wichtigsten Vorschläge zur Darstellung von künstlicher Soda und Aetznatron, welche in den letzten 90 Jahren gemacht worden sind, sowie der Versuche, Baryt statt des Kalks bei der Sodafabrikation anzuwenden, gegeben.

Aetznatron.

In käuflichem Aetznatron fand E. Reichardt (3) NaO, HO 53,3 pC.; NaCl 33,3 pC.; Unlösliches 1,2 pC.; Wasser 10,5 pC.; Summe 98,3.

Ammoniaksalze.

Ueber die Gewinnung von Ammoniaksalzen aus gefaultem Harn (durch Destillation desselben und Sättigen des Destillates mit Säuren) zu *Bondy* bei *Paris* liegt eine Mittheilung (4) vor. Margueritte hat daselbst die Beobachtung gemacht, daſs die Umsetzung zwischen schwefels. Kalk und kohlens. Ammoniak durch die Gegenwart einer kleiner Menge von Chlorcalcium sehr erleichtert wird, so daſs sich die Schwefelsäure durch Gyps ersetzen läſst.

(1) Dingl. pol. J. CLXXII, 139; Chem. Centr. 1864, 905; J. pharm. [3] XLVI, 78. — (2) Dingl. pol. J. CLXXIII, 203, 206. — (3) Dingl. pol. J. CLXXII, 449; J. pharm. [3] XLVI, 309. — (4) Bull. soc. chim. [2] II, 471.

W. Hunt (1) wurde in England ein Verfahren patentirt, Chlorammonium durch Ueberleiten eines Gemenges von feuchtem Salzsäuregas und Stickstoff oder atmosphärischer Luft über brennende Coaks, oder auch von Luft allein über entzündete Brennstoffe, welche mit leicht zersetzbaren Chlormetallen imprägnirt wurden, darzustellen.

Chlorbaryum.

Zur Darstellung von Chlorbaryum schmilzt Godin (2) eine Mischung von 100 Th. schwefels. Baryt, 35-50 Th. Kohle, 15-25 Th. kohlens. Kalk und 40-60 Th. Chlorcalcium, laugt das Product aus, wobei nebst unzersetztem schwefels. Baryt und Kohle sog. Calciumoxysulfuret zurückbleibt, und verdampft die Lösung zur Krystallisation. Das Verfahren wurde in Belgien patentirt.

Phosphors. Kalk.

Um den phosphors. Kalk aus Knochen, Coprolithen und ähnlichen Substanzen zu extrahiren, setzt W. Gerland (3) dieselben, mit Wasser übergossen, in einer verschliefsbaren Cisterne der Einwirkung von schwefliger Säure aus, welche durch Verbrennung von Kiesen erhalten und gut abgekühlt in den Raum über dem Wasser geleitet wird, aus dem sie in Verdichtungsthürme strömt, die ihr Wasser aus der Cisterne erhalten; wässerige Säure fliefst demnach in diese zurück. Die genügend gesättigte Lösung wird in andere Gefäfse entleert und der phosphors. Kalk durch Erhitzen zum Sieden (am besten unter niederem Druck) gefällt; auch kann durch Eisenchlorid aus der Lösung phosphors. Eisenoxyd erhalten werden. Die rückständigen Knochen sind zur Gewinnung des Fettes und von Leim brauchbar.

Ein Gemenge von phosphors. Kalk und phosphors. Ammoniakmagnesia empfiehlt E. Lesieur (4) für die Zwecke der Landwirthschaft, durch Uebersättigen von

(1) Chem. News IX, 82. — (2) Aus Armengaud's Génie industriel 1864, Janvier, 47 in Dingl. pol. J. CLXXI, 316; Chem. Centr. 1864, 767. — (3) Aus Newton's London Journal CXII, 212 in Bull. soc. chim. [2] II, 396. — (4) In der S. 198 citirten Notiz.

saurem phosphors. Kalk mit Magnesia unter Zusatz von Ammoniak, kohlens. Ammoniak oder Schwefelammonium darzustellen.

Alaun. J. Gautier-Lacroze (1) machte Mittheilung über das Verhalten des Alunits vom Mont Dore (2) zu Lösungsmitteln und dessen Verwendbarkeit zur Alaungewinnung.

Kryolith. Bezüglich der Aufschliefsung des Kryolith's hat R. Wagner (3) darauf hingewiesen, dafs dieselbe vielleicht, zweckmäfsiger als durch Kalk, durch Schwefelsäure oder durch Schwefelsäure und Kieselsäure geschehen könnte.

Mörtel, Thon, Glas.

Mörtel. Nach Artus (4) soll der gewöhnliche Mörtel gröfsere Festigkeit erhalten, wenn ein Theil des Kalks (im Gewicht von $^1/_4$ des verwendeten Sandes) unmittelbar vor dem Gebrauch ungelöscht und feingepulvert zugesetzt wird.

Cement. Drude (5) hat Analysen einiger zur Bereitung von Cement geeigneter Kalksteine von Greene mitgetheilt.

G. Feichtinger (6) hat Portland-Cement aus der Fabrik des Bonner Bergwerks- und Hüttenvereins (A.), und aus der Fabrik zu Perlmoos bei Kufstein (B.) mit folgendem Resultat analysirt:

	SiO_3	CaO	MgO	KO	NaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	CO_2	SO_3	Summe
A.	23,36	57,18	1,32	0,58	0,70	9,20	5,12	1,90	0,64	100
B.	22,58	55,78	1,62	0,75	1,06	8,90	6,05	1,46	1,85	100

Beide stimmen, wie in der Zusammensetzung, so in der Farbe, der blätterig-schieferigen Beschaffenheit (7) und in ihrem Verhalten gegen Wasser mit dem englischen Portland-Cement überein. Feichtinger untersuchte

(1) J. pharm. [3] XLV, 117; Chem. Centr. 1864, 703. — (2) Jahresber. f. 1863, 833. — (3) Dingl. pol. J. CLXXII, 380. — (4) Dingl. pol. J. CLXXIII, 237. — (5) Arch. Pharm. [2] CXVIII, 78; Chem. Centr. 1864, 1036. — (6) Dingl. pol. J. CLXXIV, 438; Chem. Centr. 1865, 186. — (7) Jahresber. f. 1849, 647.

auch den bei Kufstein vorkommenden Mergel C., welcher durch Brennen den Cement B. liefert. Derselbe enthält (a. in Salzsäure Lösliches, b. darin Unlösliches) :

Cement.

						Wasser und org. Subst.		
C. a.	CaO,CO_2	MgO,CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO,SO_3			
	70,64	1,02	2,58	2,86	0,34	0,79	Summe 78,23	=100
C. b.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	KO	NaO			
	15,92	3,08	1,40	0,55	0,82		„ 21,77	

Feichtinger (1) hat an diese Mittheilung einige nachträgliche Bemerkungen über die von Winkler (2) eingehaltene und nach Seiner Ansicht unzulässige Unterscheidung der Portland- und Roman-Cemente geknüpft und Versuche beschrieben, welche dafür sprechen, dafs alle Cemente Aetzkalk enthalten und dafs bei allen das Erhärten auf einer Verbindung von Kalk mit Kieselsäure (oder Silicaten) und nicht auf dem Austritt von Kalk beruht. — H. Vohl (3) untersuchte blauen Trafs von der untersten Bank des Lagers im Brohlthale. Von Magnet- und Titaneisen, Thonschiefer- und Sphenpartikeln mechanisch gereinigt, gab derselbe an Wasser 0,62 pC. ab, von der Zusammensetzung A.; an Salzsäure 45,59 pC. von der Zusammensetzung B.; das in Säuren Unlösliche betrug 53,79 pC.; seine Zusammensetzung ist unter C., die des Ganzen unter D. gegeben.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	HO	Cl	X [1])	Z [2])	Summe
A.	—	Spuren [3])				—	—	—	—	21,43	27,57	43,86	7,14	100
B.	11,29	35,14	6,58	1,28	2,73	1,77	7,72	5,41	0,11	27,74 [4])	—	—	—	99,77
C.	89,09	4,21	0,80	—	—	0,93	1,21	2,36	—	—	—	—	—	98,60
D.	53,07	18,28	3,43	0,58	1,24	1,31	4,17	3,73	0,05	12,78 [4])	0,17	0,27	0,04	99,12

1) X Kalium, Natrium, Magnesium. — 2) Z durch Glühen unlöslich Gewordenes. — 3) Der wässerige Auszug enthielt auch Spuren von Schwefelsäure. — 4) Mit Spuren von Ammoniak.

Artus (4) findet, dafs Cement gröfsere Festigkeit erhält, wenn man auf 100 Th. desselben und 200 Th.

(1) Dingl. pol. J. CLXXIV, 437; Chem. Centr. 1865, 189. — (2) Jahresber. f. 1856, 796. — (3) Dingl. pol. J. CLXXIII, 201. — (4) Dingl. pol. J. CLXXIV, 247.

Cement. Sand 5 Th. einer Mischung von 1 Th. (durch Glühen zu entwässerndem) krystallisirtem Borax und 45 Th. gebranntem Gyps zusetzt. — H. Scott (1) sättigt zur Darstellung von Cement den gebrannten hydraulischen Kalk mit schwefliger Säure, indem Er denselben in geschlossenen Räumen der Einwirkung des brennenden Schwefels aussetzt (auf 1 Cubikmet. Kalk 9 Kilogr. Schwefel). Solcher Cement erhärtet mit Wasser nur langsam; über seine Dauerhaftigkeit liegen längere Erfahrungen noch nicht vor. — P. Spence (2) beschrieb die Darstellung eines Cementes aus 2 Th. Gaskalk und 1 Th. der Rückstände der Alaunfabrikation, welche gepulvert und mit einer Lösung von 1 Th. Zinkvitriol in $4^1/_2$ Th. Wasser gemischt werden; die zu Ziegeln geformte Masse wird schwach gebrannt. — Dafs gebrannter Gyps durch Imprägniren mit einer Lösung von kiesels. und kohlens. Kali und nachheriges Trocknen zwischen 160° und 200° die Eigenschaft erhält, mit Wasser eine härtere Masse zu geben, wurde neuerdings von F. de Wylde (3) beobachtet und von anderer Seite bestätigt. Soll diese als „Cement" bezeichnete Masse langsamer erhärten, so ist jener Lösung noch schwefels. Kali zuzusetzen (4).

Baumaterialien. Fr. Kuhlmann (5) besprach die Ursachen der Färbung, welche manches Mauerwerk und Monumente von Stein unter dem Einflufs der Atmosphärilien annehmen können.

Thon. Sauerwein (6) untersuchte den Benther Thon; J. Cowen (7) feuerfeste Thone von Durham und Nor-

(1) Aus polyt. Centralbl. 1864, 345 in Bull. soc. chim. [2] I, 296. — (2) Aus gemeinnützige Wochenschrift 1863, Nr. 1 in Chem. Centr. 1864, 175. — (3) Aus polyt. Centralbl. 1864, 1096 in Bull. soc. chim. [2] II, 390. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847-48, 1057. — (5) Compt. rend. LVIII, 545. — (6) Dingl. pol. J. CLXXII, 465. — (7) Rep. 33 Br. Assoc., Notices and Abstracts, 40; aus Civil Engineer's and Architect's Journal in Dingl. pol. J. CLXXIV, 280.

thumberland. — C. Bischof (1) verglich die Feuerbeständigkeit zweier Thone von Selingenberg. Derselbe (2) hat ferner die Strengflüssigkeit der natürlichen Kieselsäure in ihren beiden Zuständen und ihren Einfluſs auf die Schmelzbarkeit der Thonerde untersucht. Das allgemeine Ergebniſs Seiner Versuche ist, daſs die verschiedenen Varietäten der krystallinischen Kieselsäure bezüglich ihrer Schmelzbarkeit von einander abweichen, und daſs ein Unterschied zwischen der krystallinischen und der amorphen Kieselsäure in dieser Beziehung nicht durchgängig besteht. Mit Thonerde oder Thon giebt dagegen die amorphe Kieselsäure eine leichter schmelzbare Mischung als die krystallinische.

Glas.

Nach Fr. Bädeker (3) wird die bei der Glasbereitung zugesetzte arsenige Säure keineswegs, wie bisher angenommen wurde (4), vollständig verflüchtigt, sondern bleibt theilweise, wohl in der Form von arsens. Salz, in der Glasmasse und der Glasgalle zurück. Die von Ihm untersuchte Glassorte enthielt 0,022 pC. Arsen, $^1/_5$ der zugesetzten arsenigen Säure entsprechend, welcher Arsengehalt dem gepulverten Glas jedoch durch Digestion mit Wasser nicht, durch Salzsäure nur spurweise entzogen wurde; die Glasgalle enthielt dagegen in Wasser lösliches arsens. Salz. — Im Anfluge des Rauchfanges der Glashütte, in welcher dieses Glas angefertigt wurde, fand Bädeker 0,425 pC. arseniger Säure; auch der in der Hütte und ihrer Umgebung (auf Schnee) gesammelte Staub zeigte spurweisen Arsengehalt.

Erblinden des Glases.

Nach R. Weber (5) hat das Beschlagen und Blind-

(1) Dingl. pol. J. CLXXIV, 49. — (2) Ebendas. 140. — (3) Arch. Pharm. [2] CXX, 55; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 276; Chem. Centr. 1864, 1056; Bull. soc. chim. [2] II, 308. — (4) Ludwig hatte schon früher im französischen Kronglas Spuren von Arsen gefunden, vgl. Jahresber. f. 1855, 1036. — (5) In einer gekrönten Abhandlung; aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des

Erblinden des Glases.

werden des Glases in einer oberflächlichen Verwitterung seinen Grund, welche durch eine fehlerhafte Zusammensetzung, d. h. entweder durch einen Ueberschufs von Alkali und einen zur Bildung des Kalk-Alkalisilicates unzureichenden Kalkgehalt (welches der gewöhnlichere Fall ist), oder durch das umgekehrte Verhältnifs veranlafst wird (wie in dem unter Zusatz von Basalt erhaltenen grünen Glase). — Die auf solchem Glas entstehenden Anflüge reagiren alkalisch; sie sind entweder reifartig und enthalten vorzugsweise Natron, oder zerfliefslich und kalihaltig. Die verschiedenen zur Prüfung des Glases auf seine Haltbarkeit bis jetzt angewandten Hülfsmittel (1) findet Weber ungenügend; Er empfiehlt, die zu untersuchenden, sehr sorgfältig gereinigten Glasplatten über ein Gefäfs mit starker rauchender Salzsäure zu bringen, mit einer Glasglocke bedeckt etwa 24 Stunden bei 15 bis 20° der Einwirkung der Dämpfe ausgesetzt zu lassen und sie hierauf, vor Staub und Ammoniak geschützt, 24 Stunden in einem Schrank zu verwahren. Die trocken gewordenen Gläser zeigen hiernach, wenn sie tadellos sind, weder im durchfallenden, noch in schräg auffallendem Licht einen Beschlag; schlechtere Sorten lassen einen stärkeren oder schwächeren Anflug erkennen, von welchem die leiseste Spur in schräg auffallendem Licht noch sichtbar wird, wenn man einen Strich auf der Glasplatte zieht. Auch Flintglas, fertig geschliffene optische Gläser, sowie schwach gefärbte lassen sich nach diesem Verfahren prüfen, nicht aber borsäurehaltige oder solche gefärbte, in welchen die färbende Substanz einen dem Gewicht nach wesentlichen Bestandtheil ausmacht.

Glasversilberung.

F. Bothe (2) hat ein neues Verfahren zur Glas-

Gewerbfleifses in Preufsen 1868, 181 in Dingl. pol. J. CLXXI, 129; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 282; Bull. soc. chim. [2] I, 305. — (1) Jahresber. f. 1851, 697; f. 1859, 154. — (2) J. pr. Chem. XCII, 191; Dingl. pol. J. CLXXIII, 292.

Glasversilberung.

versilberung beschrieben. Die dazu erforderlichen Flüssigkeiten sind : 1) *Silberlösung.* Eine Lösung von salpeters. Silber wird mit Ammoniak bis zum fast völligen Verschwinden des entstehenden Niederschlags versetzt, filtrirt und mit Wasser so weit verdünnt, daſs 100 CC. Lösung 1 Grm. salpeters. Silber enthalten. 2) *Reductionsflüssigkeit.* Eine wässerige Lösung von salpeters. Silber wird mit weins. Natronkali gefällt, der Niederschlag auf einem groſsen Filter gesammelt und nach dem Abtropfen auf demselben mit siedendem Wasser übergossen, in welchem er sich unter Zersetzung löst (auf 10 Grm. Silbersalz sind 8,29 Grm. weins. Natronkali erforderlich und zur Zersetzung und Lösung des Niederschlags etwa 5 Liter Wasser); aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirt leicht das Silbersalz einer neuen, noch nicht näher untersuchten („Oxywein"-)Säure in bei gelindem Erwärmen wieder löslichen Nadeln aus. Eine Mischung gleicher Volume der Lösungen 1 und 2 giebt auf reinen Glasflächen sehr bald eine spiegelnde, mit tief blauer Farbe durchscheinende Silberschicht, welche nach 3-4 Stunden eine hinreichende Dicke erhält (hierzu genügt eine 2 Millim. tiefe Schicht der benetzenden Flüssigkeit, auf 1 Quadratmet. 2 Liter). Um das ausgeschiedene Silber dichter und weiſser zu erhalten, setzt Bothe jener Mischung auf 100 CC. noch 1 bis 2 CC. einer Lösung von weins. Natronkali (1 Grm. in 50 CC.) zu. Eine zweite Behandlung ist für Glasplatten wegen einzelner freigebliebener Punkte zweckmäſsig; hierzu kann die theilweise erschöpfte, noch 50 bis 60 pC. des Silbersalzes enthaltende Flüssigkeit von der ersten Behandlung dienen, wenn man derselben einige Tropfen einer Lösung von salpeters. Silber und neue Reductionsflüssigkeit zusetzt. — R. Böttger (1) hat die

(1) Aus polyt. Notizblatt 1864, Nr. 19 in J. pr. Chem. XCII, 495; Dingl. pol. J. CLXXIV, 84; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 106; Bull. soc. chim. [2] II, 302.

vorzügliche Brauchbarkeit dieses von Ihm etwas modificirten Verfahrens bestätigt. Die Silberlösung erhält Böttger durch Lösen von 1 Drachme salpeters. Silber in 1 Unze Wasser, Zusatz von Ammoniak bis zur Klärung, dann von 12 Unzen Wasser und Filtriren. Die Reductionsflüssigkeit stellt Derselbe dar durch Eingiefsen von 1 Drachme salpeters. Silber (in 1 Unze Wasser gelöst) in eine heftig siedende Lösung von 48 Gran weins. Natronkali in 48 Unzen Wasser, Siedenlassen während 5 bis 10 Minuten und Filtriren der erkalteten Flüssigkeit. Zum Versilbern werden gleiche Volume dieser Lösungen gemischt und in einer 1/2 Zoll dicken Schichte aufgegossen. Die Versilberung ist schon nach 10 Minuten vorhanden, die erforderliche Dichte und Dicke erhält sie aber ebenfalls erst durch eine zweite Behandlung.

Glasverzierung.

R. Böttger (1) hat ferner über die Herstellung krystallinischer Ueberzüge auf Glas nach dem von Kuhlmann (S. 4) angegebenen Verfahren Mittheilung gemacht.

Agriculturchemie. Bodenkunde.

J. Nicklès (2) machte Mittheilung über die Bodenbeschaffenheit des französischen Riethes (der zwischen der Ill und dem Rhein gelegenen Gegend). Die oberflächliche, an organischem Detritus reiche, unfruchtbare und vorwiegend Sumpfpflanzen producirende Bodenschicht enthält weder kohlens. Kalk noch kohlens. Magnesia; die 0,1 Met. tieferliegende sowie der aus weifslichem Löfs bestehende Untergrund dagegen 13,4 bis 27,6 pC. kohlens. Kalk. Nicklès empfiehlt daher, die oberflächliche Schicht durch Mischen mit der tieferen zu verbessern.

(1) Aus polyt. Notizblatt 1864, Nr. 19 in J. pr. Chem. XCII, 496; Dingl. pol. J. CLXXIV, 84. — (2) J. pharm. [3] XLV, 297.

Bodenkunde.

Boussingault (1) hat den Boden von Tacunga (80°1′ westl. Länge von Paris; 0°59′ südl. Breite; 2860 Met. über dem Meeresspiegel; 15,5° mittlere Temperatur), welcher sich in der trockenen Jahreszeit mit reichlichen Auswitterungen von Salpeter bedeckt und zugleich durch seine Fruchtbarkeit auszeichnet, untersucht und bis zu 0,1 Meter Tiefe die folgende Zusammensetzung für 100 Th. gefunden :

N *)	NO_5	NH_3	PO_5	Cl	CO_2	SO_3
0,248	0,975	0,010	0,460	0,395	Spur	0,023

KO, NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	Sand	Wasser	X **)
1,030	1,256	0,875	2,450	83,195	3,150	6,181.

*) Der organischen Substanzen. — **) X = Organ. Materie und Verlust.

Die Proben wurden zu der Zeit genommen, in welcher die Efflorescenzen bereits verschwunden sind; es liefsen sich in denselben Bimsstein-, Glimmer- und trachytische Fragmente wahrnehmen. — Boussingault hebt die Analogie in der Zusammensetzung dieser natürlichen Salpetererde mit jener der besten cultivirten Bodenarten hervor und knüpft daran Betrachtungen über Salpeterbildung im Allgemeinen. Vgl. S. 159.

F. J. Ruprecht (2) besprach den Ursprung der russischen Schwarzerde, welche Er als eine unter besonderen klimatischen Verhältnissen und in sehr langen Zeiträumen gebildete Rasenerde betrachtet.

Zur Beantwortung der Frage, ob in dem in Wasser löslichen Antheil der Ackererde, also in der Bodenflüssigkeit, Phosphorsäure enthalten sei, hat W. Knop (3) Beiträge geliefert. Er untersuchte die mit Wasser oder mit Salzlösungen (0,5 bis 5 Grm. salpeters. Kali, salpeters. Kalk und schwefels. Magnesia im Liter) erhaltenen Auszüge durch Verdunsten zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes in Salzsäure, Verdampfen unter Zusatz von über-

(1) In der S. 159 angef. Mittheilung. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. VII, 416; J. pr. Chem. XCIII, 385. — (3) Chem. Centr. 1864, 168.

schüssiger Salpetersäure und salpeters. Uranoxyd, schwaches Glühen (wobei die organische Materie sehr leicht verbrennt), Wiederlösen in Salzsäure und Uebersättigen zuerst mit Ammoniak und dann mit Essigsäure. Keine der von Ihm geprüften Ackererden gab bei dieser Behandlung, selbst wenn 10 Kilogrm. zum Versuch dienten, den geringsten Niederschlag von phosphors. Uranoxyd. — Die mit fruchtbarer frischer Ackererde erhaltenen Auszüge waren schwach gelblich, die der längere Zeit trocken aufbewahrten stärker gefärbt; beim Verdunsten reagirten sie alkalisch und schieden einen Niederschlag von kohlens. Kalk und Magnesia ab. Da dieselben immer auch Eisensalze enthielten, so betrachtet Knop die Abwesenheit der Phosphorsäure in der Lösung als selbstverständlich und nothwendig.

Pflanzenentwickelung.

J. Pierre (1) hat im Verfolg Seiner Untersuchungen über die Entwickelung der Waizenpflanze (2) die Aenderungen bestimmt, welche in dem Gewichtsverhältniſs der einzelnen Theile der Aehre von dem Punkte des Abblühens bis zur Reife stattfinden. Nach dem Ergebniſs von fünf in gleichen Zeitintervallen während dieser Periode, (welche für den beobachteten Waizen drei Wochen umfaſste) ausgeführten Bestimmungen betrug das Gewicht der Ernte im trockenen Zustande und auf das Hectar berechnet, in Kilogrm. (A), und das der trockenen Theile des Fruchtstandes, auf das Gesammtgewicht der Aehren als Einheit bezogen (B) :

	A.				B.			
	Spindeln	Spelzen	Körner	Aehren im Ganzen	Spindeln	Spelzen	Körner	Aehren im Ganzen
6. Juli	181,5	599,9	755,7	1537,1	0,118	0,387	0,495	1
11. „	189,1	602,9	1205,5	1997,5	0,095	0,302	0,603	1
15. „	166,7	499,2	1397,0	2062,9	0,081	0,242	0,667	1
20. „	166,0	486,0	1701,3	2353,3	0,071	0,206	0,723	1
25. „	142,6	522,6	2070,4	2735,6	0,052	0,191	0,757	1

(1) Compt. rend. LIX, 722; Instit. 1864, 357. — (2) Jahresber. f. 1863, 607.

Pflanzenentwickelung.

Es betrug ferner das Trockengewicht in 1 Kilogrm. der frischen grünen Fruchttheile (C), und der Gehalt der Körner an Stickstoff und Aschenbestandtheilen, auf 1 Kilogrm. der trockenen Substanz berechnet (D), in Grammen:

	C.			D.	
	Spindeln	Spelzen	Körner	Aschenbestandth.	Stickstoff
6. Juli	459,4	307,0	329,5	25,579	18,29
11. „	596,6	399,6	392,1	21,815	21,01
15. „	541,1	597,1	414,0	20,769	21,21
20. „	542,4	667,6	498,0	19,748	22,90
25. „	612,2	658,2	616,2	19,540	22,81

Während demnach in den letzten 19 Tagen der Vegetation das Gesammtgewicht der Ernte sich um etwa 80 pC. und das der Körner auf das Dreifache erhöht, verringert sich das Gewicht der Spindeln nur um etwa 20 und das der Spelzen um 13 pC., ein weiterer Beweis dafür, dafs die Körner ihr Increment in dieser Periode nicht aus den accessorischen Fruchttheilen allein schöpfen. Der Stickstoff- und Aschengehalt der Körner unterliegt in den letzten 15 Tagen keiner erheblichen Aenderung, obschon das Gesammtgewicht der Körner um 15 pC. zunimmt; die Zusammensetzung des zutretenden rohen Saftes bleibt demnach bei dem Uebergang in Bestandtheile des Kornes annähernd dieselbe.

Dünger und Düngerwirkung.

J. B. Lawes und J. H. Gilbert haben 20jährige, in gröfserem Mafsstabe ausgeführte Kulturversuche über die Abhängigkeit der Waizenproduction von der Düngerzufuhr veröffentlicht (1). Die allgemeinen Resultate, welche sich bei fortgesetzter Bebauung eines Lehmbodens von mittlerer Fruchtbarkeit für Waizen, ohne allen Dünger und bei Anwendung verschiedener Dünger ergaben, sind folgende. Auf dem ungedüngten (und seit der letzten

(1) Als besondere Schrift: Report of experiments on the growth of wheat for twenty years in succession on the same land. London 1864, aus Journ. of the Royal Agric. Soc. of England XXV, parts I, II.

Dünger und Düngerwirkung.

Düngung durch fünf Ernten von Turnips, Gerste, Erbsen, Waizen und Hafer im praktischen Sinne bereits erschöpften) Felde blieb der Ertrag während der ganzen Periode nahezu gleich; das Körnergewicht war sehr gering. Stalldünger erhöhte den Ertrag auf mehr als das Doppelte; ein noch günstigeres Ergebnifs wurde ohne Stalldünger bei gleichzeitiger Anwendung von unorganischen und Ammoniaksalzen erhalten. Unorganische Salze für sich gaben nur unerheblichen Mehrertrag, welcher sich steigerte, und zwar allmälig in höherem Grade, als in den folgenden 19 Jahren nur Ammoniaksalze zugeführt wurden; doch erreichte er die Höhe nicht, welche sich bei gleichzeitiger Anwendung von unorganischen und Ammoniaksalzen ergab. Ammoniaksalze für sich erhöhten auf dem ungedüngten Felde den Ertrag; der gröfsere Theil ihres Stickstoffgehaltes blieb aber im Boden zurück und wurde auch in der Folge, selbst bei weiterer Zufuhr von unorganischen Salzen, nur langsam und allmälig assimilirbar. Organischer Dünger erwies sich als Quelle von Kohlenstoff ohne Wirkung : Cerealien und Gramineen überhaupt scheinen in Bezug auf Kohlensäure von künstlicher Zufuhr unabhängig zu sein. — Bezüglich der einzelnen Versuchsresultate und der daraus gezogenen Folgerungen, sowie bezüglich der gegen J. v. Liebig und A. W. Hofmann gerichteten Polemik müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Auf eine umfangreiche Abhandlung von M. Saenz Diez (1) über den Einflufs der phosphors. Salze auf die Vegetation und über phosphorsäurehaltige Dünger können wir nur hinweisen.

Ein Ungenannter (2) findet die Ursache der Fruchtbarkeit, welche auf die Ueberschwemmungen des Nils im

(1) Memoria premiada — — sobre el tema : Influencia de los fosfatos térreos en la vegetacion y procedimientos mas económicos para utilizarlos en la produccion de cereales en la Península. Madrid 1863. — (2) Arch. Pharm. [2] CXVIII, 80; Chem. Centr. 1864, 1028.

Nilthale folgt, nicht in der Ablagerung von Schlamm, sondern in der Durchtränkung des Bodens mit Feuchtigkeit.

Zum Begiefsen der Blumentöpfe wendet W. Knop (1) eine durch mehrtägige Digestion zu erhaltende Lösung von 0,5 Grm. schwefels. Magnesia, 1,5 Grm. salpeters. Kali, 4 Grm. salpeters. Kalk und 10 Grm. frisch gefälltem basisch-phosphors. Kalk in 12 Litern Flufswasser an.

T. L. Phipson (2) veröffentlichte Analysen von Stallmist, Mistjauche und ähnlichen Flüssigkeiten.

Nahrungsmittel. Mehl.

Zur Nachweisung des Mutterkorns im Roggenmehl zieht Jacoby (3) 10 Grm. des zu prüfenden Mehls mit 20 Grm. siedendem Weingeist aus, um störende Farbstoffe zu beseitigen, übergiefst den ausgeprefsten Rückstand mit 10 Grm. kaltem Weingeist, und setzt, wenn derselbe nach dem Umschütteln nicht mehr gefärbt wird, 10 bis 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu. Bei reinem Mehl erscheint alsdann nach wiederholtem Umschütteln der überstehende Weingeist farblos oder schwach gelblich, bei mutterkornhaltigem deutlich rosenroth gefärbt. Vergleichende Proben mit reinem und selbst gemischtem Mehl sind zweckmäfsig.

Brod.

Um den Gehalt der Kleie an Kleber und phosphors. Salzen für die Brodbereitung nutzbar zu machen, schlägt Artus (4) vor, den unter Zusatz von Sauerteig erhaltenen

(1) Chem. Centr. 1864, 170. — (2) Chem. News X, 318. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. III, 25; Zeitschr. anal. Chem. III, 508. — (4) Dingl. pol. J. CLXXIII, 228. Artus' speciellere Angabe für die Bereitung des „Kraftbrodes" ist folgende. 6 Pfunde Kleie werden mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, nach 24 Stunden mit 18 Loth Sauerteig und etwas warmem Wasser versetzt und nach weiteren 48 Stunden abgeseiht und ausgeprefst. Mit der erhaltenen Flüssigkeit

wässerigen Kleienauszug für den Brodteig aus kleienfreiem Mehl zu verwenden.

Zucker.

C. Stammer (1) hat einige auf Rübenkultur bezügliche Beobachtungen mitgetheilt, insbesondere, daſs auf demselben Felde und unter scheinbar gleichen Bedingungen gezogene Rüben in ihrem Gehalt sehr verschieden sein können.

A. Rabe (2) glaubt den Zuckergehalt der Runkelrüben durch Glycerin extrahiren zu können. Klassohn (3) vermuthet, daſs der Zucker sich aus dem Rübensaft durch Dialyse rein erhalten lasse. Nach Untersuchungen von Grouven (4) bietet das Possoz-Périer'sche Verfahren (5) zur Verarbeitung des Rübensaftes nicht die gerühmten Vorzüge, sofern dasselbe nur 3,4 pC. des Eiweiſsgehaltes, 4 pC. der löslichen Salze, 1/7 der organischen Farb- und Extractivstoffe und 64 pC. des Kalks aus dem Safte entfernt. Die Ersparniſs an Knochenkohle beträgt 1/8; die Melasse wird dagegen wegen der unvollständigen Abscheidung der Salze proportional dieser Ersparniſs vermehrt. Frey und Jelinek (6) haben das Verfahren von Possoz und Périer in der Weise modificirt, daſs der Rübensaft in der Kälte und auf einmal mit einer gröſseren, 1 1/2 bis 2 pC. vom Gewichte des Saftes betragenden Menge Kalk in der Form von Kalkmilch versetzt und der gröſsere Theil des Kalks (bis auf 0,04

werden 20 Pfunde kleienfreies Mehl unter Zusatz von 8 Loth Sauerteig und 4 Loth Kochsalz verarbeitet und weiter wie gewöhnlich behandelt. Ueber ähnliche oder fast identische Vorschläge vgl. Jahresber. f. 1854, 794; ferner Jahresber. f. 1853, 757; f. 1856, 809; f. 1858, 657; f. 1859, 738. — (1) Dingl. pol. J. CLXXIV, 391; Chem. Centr. 1865, 233; Bull. soc. chim. [2] III, 477. — (2) Dingl. pol. J. CLXXII, 318. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 483. — (4) Aus Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie, 96. Lieferung in Dingl. pol. J. CLXXIII, 382. — (5) Jahresber. f. 1860, 704; f. 1862, 680. — (6) Aus Jahresber. über die Zuckerfabrikation für 1863 von Scheibler und Stammer, Breslau 1864 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 371.

Zucker.

bis 0,065 pC.) durch reine Kohlensäure gefällt wird. Läuterung und Saturation fallen demnach in eine Operation zusammen; die zur völligen Entfärbung nöthige Menge von Knochenkohle soll nur $^1/_3$ der sonst erforderlichen betragen. Weiler (1) hat über diese Methode günstig berichtet. Stammer (2) veröffentlichte Untersuchungen über das Verfahren von Pesier (3), welches Ihm nur ungenügende Resultate (unzulängliche Abscheidung der Salze und der organischen Substanzen) ergab. F. de Wylde (4) beschrieb ein Verfahren zum Raffiniren des Rohzuckers (5), welches sich auf die Anwendung von (Salz- oder Essig-)Säure zur Zersetzung organischer Kali- und Kalksalze und von Alkohol oder Holzgeist zur Lösung dieser Salze und der Melasse gründet. Der ungelöst bleibende Rohrzucker wird mittelst der Centrifugalmaschine getrennt und mit Alkohol ausgewaschen. W. Bird Herapath (6) wurde in England die Entfärbung der Zuckersäfte durch unterchlorigs. Kalk, welcher durch phosphors. Alkalien später wieder zersetzt werden soll, patentirt. F. Anthon (7) besprach die Quellen und den Einfluſs des Gypses im verarbeiteten Rübensaft; Stammer (8) den Einfluſs, welchen der Salzgehalt des bei der Zuckerfabrikation angewandten Wassers auf die Bildung von

(1) In Seiner Schrift : Bericht über das Verfahren der Reinigung roher Rübensäfte. Prag 1863. — (2) Dingl. pol. J. CLXXI, 211. — (3) Jahresber. f. 1860, 705; f. 1862, 679. — (4) Aus London Journal of arts 1864, Juli, 28 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 227; Chem. News X, 92; Bull. soc. chim. [2] II, 477. — (5) R. de la Sagra machte (Compt. rend. LVIII, 523; Chem. Centr. 1864, 814) Mittheilung über die Zuckerindustrie auf der Insel Cuba. Von einem abgeernteten Hectar (par hectare recolté, non pas par hectare planté) wurden im Jahre 1850 durchschnittlich 1715 Kilogr., im Jahre 1863, in Folge besserer Kultur und der Anwendung von schwefliger Säure und phosphors. und kohlens. Ammoniak beim Versieden, über 6000 Kilogr. Zucker erhalten. — (6) Chem. News IX, 11. — (7) Dingl. pol. J. CLXXIV, 397. — (8) Dingl. pol. J. CLXXII, 58; Chem. Centr. 1864, 572; J. pharm. [4] II, 75.

Zucker. Melasse übt. Ueber die mechanischen Verluste bei der Verarbeitung des Rübensaftes hat E. Teirich (1) Mittheilung gemacht. Th. v. Gohren (2) veröffentlichte Analysen von Zuckerrübenprefslingen, Scheideschlamm und Melassenschlempenkohle.

Um die zur optischen Prüfung mit überschüssigem Bleiessig gefällten, gewöhnlich trüb filtrirenden Zuckersäfte klar zu erhalten, fällt E. Teirich (3) das Bleioxyd und die gelösten organischen Bleiverbindungen durch Zusatz von wenig kohlens. Ammoniak. H. Wild (4) hat ein vereinfachtes Saccharimeter beschrieben, dessen Genauigkeit, nach C. Scheibler's (5) Versuchen, etwa dem Soleil'schen gleichkommt; G. Th. Gerlach (6) ein Saccharimeter (Aräometer) zur Bestimmung des Zuckergehaltes von concentrirteren und sehr verdünnten Lösungen bei allen Temperaturen zwischen 0° und 100°. Stammer (7) hat über die Brauchbarkeit dieses Instrumentes berichtet.

E. Monier (8) theilte Seine Erfahrungen über Wiederbelebung der Knochenkohle mit. E. Beanes (9) wurde die Anwendung von Salzsäuregas zur Extraction der gebrauchten Knochenkohle in England patentirt.

Bier. G. Feichtinger (10) hat den Stickstoffgehalt einer gröfseren Zahl von Münchener Bieren bestimmt und für eine baierische Mafs (1116 CC.) zwischen 0,467 Grm. und

(1) Dingl. pol. J. CLXXI, 300. — (2) Chem. Centr. 1864, 941. — (3) Dingl. pol. J. CLXXII, 291; Zeitschr. anal. Chem. III, 501. — (4) Pogg. Ann. CXXII, 626; Zeitschr. anal. Chem. III, 226, 498; Dingl. pol. J. CLXXI, 296; CLXXIV, 146; Sill. Am. J. [2] XXXIX, 91. — (5) Aus der Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1864, 797 in Zeitschr. anal. Chem. III, 509. — (6) Dingl. pol. J. CLXXII, 31, 286. — (7) Dingl. pol. J. CLXXIII, 445. — (8) Compt. rend. LIX, 524; J. pr. Chem. XCV, 61. — (9) Compt. rend. LVIII, 691. — (10) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 224; Bull. soc. chim. [2] II, 469; die analytischen Resultate auch Chem. Centr. 1864, 911.

1,248 Grm. schwankend gefunden (1). Der Stickstoffgehalt des Extractes ergab sich bei den verschiedenen Biersorten annähernd gleich und betrug für Winterbier 0,780 bis 0,932 pC.; für Märzbier 0,710 bis 0,755 pC.; für Sommerbier 1,004 bis 1,191 pC. Feichtinger hat die bereits wiederholt (2) constatirte Abwesenheit des Ammoniaks im Bier bestätigt. Auch Er ist der Ansicht, dafs der Stickstoffgehalt desselben von Eiweifsstoffen herrührt, welche durch das Malzen und Maischen löslich geworden sind und ihre Coagulirbarkeit, sowie (nach besonderen Versuchen) ihren Schwefelgehalt verloren haben. — L. Häcker (3) hat Erfahrungen und Versuche über die als „Rast" bekannte abnorme und unvollständige Gährung des Biers mitgetheilt.

Wein.

Béchamp (4) fand das Ferment, welches sich in filtrirtem Most bei Luftzutritt entwickelt, mit dem in Zuckerwasser durch eine Abkochung von Bierhefe erzeugten bis auf etwas geringere Gröfse der Zellen übereinstimmend; andere Formen treten nur ausnahmsweise auf. Werden dagegen die zerquetschten Trauben selbst oder der nicht filtrirte Most bei sorgfältig abgeschlossener Luft der Gährung überlassen, so entsteht neben jenem reinen alkoholischen Ferment ein zweites mit kleineren eiförmigen und ein drittes mit langgestreckten Zellen, und zwar beide etwa in gleicher Menge wie das alkoholische. Bei unvollständigem Luftabschlufs zeigt sich auf der Oberfläche des Weins die als „fleur de vin" bekannte Vegetation; konnte die Luft vollkommen frei zutreten, so entwickelte sich vorzugsweise das fadenförmige Ferment (Schimmelbildung fand in Béchamp's Versuchen, welche mit verschiedenen Traubensorten ausgeführt und durch Beobachtungen bei Gährungen in gröfserem Mafsstabe bestätigt wurden, nie-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 684. — (2) Jahresber. f. 1861, 922; f. 1862, 684. — (3) Dingl. pol. J. CLXXI, 385. — (4) Compt. rend. LVIII, 112; J. pr. Chem. XCIII, 168; Chem. Centr. 1864, 487.

Wein. mals statt). Auf die Essigsäurebildung scheint nicht das fadenförmige Ferment, wahl aber der Luftzutritt zu influiren. Bei Luftabschlufs bereiteter Wein ergab im Liter 0,186 Grm. Essigsäure, Wein gleichen Ursprungs bei mäfsigem Luftzutritt erhalten 0,451 Grm. im Liter. — Wein, welcher aus filtrirtem Most (folglich unter dem Einflufs eines einzigen Fermentes) erhalten wird, besitzt nach Béchamp weder den eigenthümlichen Geruch noch den Geschmack des aus unfiltrirtem Moste bereiteten; noch weniger stimmt mit diesem Wein derjenige überein, welcher aus filtrirtem Most nach Zusatz von Bierhefe erhalten wird. Béchamp betrachtet hiernach den Wein als das Product verschiedener gleichzeitiger Gährungsvorgänge. — E. J. Maumené (1) pflichtet dieser Annahme nicht bei. Er beobachtete in dem bei der Bereitung des moussirenden Champagnerweins gebildeten Absatz nur ein einziges Ferment mit nahezu sphärischen Zellen (bei den gröfsten betrug der grofse Durchmesser 0,0055 MM.; bei den kleinsten der kleine Durchmesser 0,0028 MM.); Essigsäure war in diesem Wein nicht nachzuweisen. Auch fand Maumené im Geschmack und Geruch des Weins, je nachdem derselbe aus rohem oder filtrirtem Most gewonnen wurde, nur unerhebliche und häufig keine Unterschiede; dagegen zeigten sich die geistigen Producte, welche aus Zuckerlösungen durch das Vergährenlassen mit Bierhefe und mit Weinhefe erhalten wurden, völlig verschieden.

G. C. Wittstein (2) erhielt versuchsweise aus im Freien gezogenen Münchener blauen Trauben einen Most von 20,8 pC. Zucker und Wein von 8,64 Gew.-pC. Alkokol; weifse dortige Trauben ergaben Ihm einen Most von 23,4 pC. Zucker und Wein von 9,69 Gew.-pC. Alkohol.

(1) Compt. rend. LVIII, 216; J. pr. Chem. XCIII, 170. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 171; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 1089.

Wein.

J. J. Pohl (1) hat Untersuchungen über österreichische Weine veröffentlicht, welche die Bestimmung des spec. Gew. und des Gehalts an Alkohol, Säure, Extract, Zucker, Glycerin und Asche von 216 verschiedenen Proben umfassen. Die Bestimmung des Alkohols geschah nach dem von Pohl beschriebenen (2), bezüglich des Apparates etwas modificirten Verfahren; der Extractgehalt wurde aus der demselben correspondirenden Dichte n abgeleitet, welche sich aus der Gleichung $n = m + (1-a)$ ergiebt, worin m die Dichte des durch Schütteln von Kohlensäure befreiten Weins, und a die dem gefundenen Gewichtsprocentgehalt an Alkohol entsprechende Dichte bezeichnet; der Glyceringehalt g nach der Gleichung $g = e - (e_a + f)$ aus dem berechneten Gehalt an Extract e, dem durch Abdampfen bei 100 bis 110° gefundenen e_a und dem Procentgehalt f des Weins an flüchtigen Stoffen (mit Ausschlufs des Glycerins). Nur in 10 Weinen (von 216) konnte Pohl mittelst des Polarisationsapparates Zucker nachweisen, welcher sich in 5 Fällen als Rohrzucker ergab, wefshalb Pohl auch für die übrigen zuckerhaltigen Weine einen Zusatz von Zucker vermuthet und auf die Abwesenheit des Zuckers in wohlvergohrenen gewöhnlichen Naturweinen schliefst (3). Eiweifsstoffe fanden sich in keinem der untersuchten Weine. Bezüglich der Einzelresultate verweisen wir auf die Schrift, in welcher auch eine ausführliche Discussion der angewandten und anderer Bestimmungsmethoden gegeben ist. — Auch eine von Pohl (4) veröffentlichte Anleitung zum Gallisiren der Weine können wir hier nur namhaft machen.

M. Berthelot und A. Fleurieu (5) haben mit

(1) Chemisch-technische Untersuchungen österreichischer Weine, Wien 1864; mit einer Abbildung des Ebullioscops. — (2) Jahresber. f. 1850, 455; f. 1852, 748. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 684. — (4) Behelfe zum Gallisiren der Weine, Wien 1863. — (5) Compt. rend. LVIII, 720; Bull. soc. chim. [2] II, 69; J. pr. Chem. XCIII, 15; Chem. Centr. 1865, 79; ausführl. Ann. ch. phys. [4] V, 242.

Wein. Hülfe des früher beschriebenen Verfahrens (1) die Veränderungen untersucht, welche der Traubensaft bei der Gährung bezüglich seines Gehalts an Säuren und an Kali erleidet. Sie fanden, dafs mit dem Auftreten des Alkohols und obwohl bei der Gährung auch Säuren entstehen eine Verminderung an Kali und an Weinsäure, hauptsächlich aber an anderen Säuren (des ganzen Säuregehalts) eintritt, die sich nicht, wie die des Weinsteins, durch Veränderung der Löslichkeit erklären läfst.

Die Frage, ob der Contact des Sauerstoffs oder der atmosphärischen Luft auf den Wein in kurzer Zeit einen merklichen Einflufs übe, ist Gegenstand mehrfacher Erörterung (2) gewesen. — M. Berthelot (3) fand, dafs Burgunder Wein (von Volnay und von Thorin) durch $^1/_4$ stündiges Schütteln mit dem 9fachen Volum Luft (bei Abwesenheit von Quecksilber) bezüglich des Geruchs vollständig verändert wird. Nach E. J. Maumené's Ansicht (4) beweist dieser Versuch nur eine Thatsache, welche so lange bekannt ist, als der Wein und deren Ursache nicht in dem Sauerstoffgehalt der Luft, sondern in irgend einem anderen Einflufs liegt. — C. Ladrey (5) beobachtete, als Er verschiedene rothe und weifse Weine zur Hälfte ohne Vorbereitung, zur Hälfte nach anhaltendem Durchleiten von Sauerstoff unter öfterem Schütteln in Flaschen füllte, nach 3tägiger Aufbewahrung keine constanten oder wesentlichen Unterschiede; die Wirkung des Sauerstoffs konnte demnach nur eine unmerkliche sein. Feiner weifser Wein verlor dagegen beim Schütteln mit Sauerstoff über Quecksilber sogleich den eigenthümlichen Geruch und Ge-

(1) Jahresber. f. 1863, 710; die ausführlichere Beschreibung der Methoden findet sich Ann. ch. phys. [4] V, 177. — (2) Ein Resumé derselben findet sich Bull. soc. chim. [2] I, 312; J. pr. Chem. XCIII, 164; Chem. Centr. 1864, 956. — (3) Compt. rend. LVIII, 80; Dingl. pol. J. CLXXIV, 448. — (4) Compt. rend. LVIII, 137. — (5) Compt. rend. LVIII, 254.

Wein.

schmack. Mit Sauerstoff in Berührung änderte weifser Wein seine Farbe in drei Tagen nicht, in Berührung mit Luft färbte er sich dagegen in den oberen Schichten bräunlich. Auch für andere gegohrene Flüssigkeiten hat Ladrey diesen Unterschied in dem Verhalten des Sauerstoffs und der Luft constatirt. Bier conservirt sich in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff vollkommen. — Berthelot (1) stellte hierauf durch vergleichende Versuche mit einem und demselben Wein (von Thorin) fest, 1) dafs der Wein durch Schütteln mit Quecksilber bei Luftabschlufs nicht verändert wird und insbesondere nicht die Eigenschaft erhält, den Sauerstoff leichter aufzunehmen; 2) dafs bei der Einwirkung von Sauerstoff oder Luft auf den Wein kein Product entsteht, welches das Quecksilber oxydiren könnte; 3) dafs bei dem Schütteln des Weins mit Luft allein oder mit Luft und Quecksilber das Volum des absorbirten Sauerstoffs und der eliminirten Kohlensäure dasselbe ist; 4) dafs das mit Wein und Sauerstoff oder mit Wein und Luft geschüttelte Quecksilber auch nicht spurweise oxydirt wird, sondern vollständig im metallischen Zustand zurückbleibt. — Unterschiede im Verhalten des Sauerstoffs und der Luft, wie die von Ladrey angegebenen, hat Berthelot nicht bezeichnet; Er hebt übrigens hervor, dafs der Erfolg der Oxydation ein verschiedener sein mufs, je nachdem das Bouquet des Weins vorwiegend von neutralen aldehydartigen Substanzen (2), oder von zusammengesetzten Aethern herrührt. — Maumené (3) wiederholt, dafs nur beim Contact mit Luft und unreinem Quecksilber der Wein schnell und auffallend verändert wird, wobei derselbe einen fauligen Geruch annehmen kann. Aber auch das reinste Quecksilber wirkt nach Ihm beim Schütteln (nicht oder nur langsam bei blofsem Contact)

(1) Compt. rend. LVIII, 292; Bull. soc. chim. [2] I, 82. — (2) Compt. rend. LVIII, 325. — (3) Jahresber. f. 1863, 772.

Wein.

in Folge seiner Extinction auf den Wein; wie andere pulverförmige Substanzen veranlafst es in diesem Zustande die Entwickelung von Kohlensäure und die Bildung eines gefärbten Niederschlages. Wird dieser Niederschlag durch Filtriren entfernt, so ist der Geschmack des Weins nicht merklich modificirt.

L. Pasteur (1) hat die verschiedenen als Krankheiten bekannten Veränderungen der Weine auf die Wirkung von Pilzen und Infusorien zurückgeführt, welche Er (ebenso wie die Fermente der Milchsäure- und Buttersäuregährung) mikroscopisch untersucht und durch Abbildungen illustrirt hat. Pasteur nimmt an, dafs der Wein, wie er unter dem Einflufs einer Zellenpflanze entsteht, so auch bei der Lagerung nur durch andere Zellenpflanzen oder Mikrozoen wieder zerstört wird. Ist die Entwickelung dieser Parasiten gehindert, oder werden sie, wenn ihre Gegenwart mittelst des Mikroscopes erkannt ist, durch die von Pasteur angegebenen Mittel beseitigt, so verbessert sich der Wein durch den langsam zutretenden Sauerstoff. Auf jungem rothem Wein entwickelt sich in nicht vollständig gefüllten Fässern immer die Mycoderma vini, weniger leicht in weifsen Weinen. Sofern nach Pasteur die Vegetation dieser Pflanze für die Ausbildung des Bouquets günstig ist und die Entwickelung schädlicher Fermente, insbesondere der Mycoderma aceti hindert, empfiehlt Er dieselbe auf jungen weifsen Wein zu säen.

Zusammengesetzte Aether im Wein, Branntwein und Essig.

M. Berthelot (2) hat die von Ihm und Péan de Saint Gilles für die Bildung zusammengesetzter Aether

(1) Compt. rend. LVIII, 142 mit Abbildungen; Instit. 1864, 9; J. pr. Chem. XCIII, 171 mit Abbildungen; Dingl. pol. J. CLXXIII, 219; theilweise Chem. Centr. 1864, 470. — (2) Ann. ch. phys. [4] I, 327; das auf Branntwein und Essig Bezügliche auch auszugsweise Compt. rend. LVIII, 77; Bull. soc. chim. [2] I, 153; J. pharm. [3] XLV, 314; J. pr. Chem. XCIII, 175; Chem. Centr. 1864, 785; Dingl. pol. J. CLXXIII, 225; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 115; Chem. News IX, 45.

in Mischungen von Alkohol, Säure und Wasser nachgewiesenen Gesetzmäſsigkeiten (1) auf Weine, Branntweine und Essig angewandt. Im ersten Theil Seiner hierauf bezüglichen umfangreichen Abhandlung untersucht Er, welche Höhe der Gehalt eines Weines an zusammengesetzten Aethern erreichen kann und wie sich derselbe berechnen und durch den Versuch bestimmen läſst; im zweiten bespricht Er die Umstände, welche auf die Bildung solcher Aether in jungem Wein, sowie auf die Neubildung oder Zersetzung derselben in lagerndem Wein influiren und welche Erfolge sich von dem Zusatz der sogen. Fruchtessenzen vorhersehen lassen. Der dritte Theil behandelt dieselben Vorgänge für Weinbranntwein und Weinessig. Ein näheres Eingehen auf den Inhalt der Abhandlung gestatten die Grenzen dieses Berichtes nicht.

Weingeist.

Grouven (2) fand in Kartoffelmaische

	Stärkmehl	Traubenzucker	Trockensubstanz
vor der Gährung	6,9 pC.	8,4 pC.	25-26 pC.
nach der Gährung	0,2 „	0,5 „	11-13 „

wonach bei genügendem Hefezusatz das etwa vorhandene Stärkmehl im Verlauf der Gährung in Zucker und dessen Zersetzungsproducte übergeht (3). — Rohrzucker oder Melasse verwandelt W. B. Herapath (4) zum Zwecke einer leichteren alkoholischen Gährung durch mehrstündiges Erhitzen der Lösung mit verdünnter Salzsäure (welche nach dem Erkalten zu sättigen ist) in Invertzucker.

Milch.

Nach A. Prandtl (5) läſst sich die Milch ohne Veränderung ihres Geschmacks durch Verdampfen im Vacuum (worin sie bei 31° siedet) bis auf $^1/_5$ ihres ursprünglichen

(1) Jahresber. f. 1863, 458. — (2) Aus Wochenblatt der preuſs. Annal. der Landwirthschaft 1863, Nr. 12 in Chem. Centr. 1864, 720. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 684. — (4) Chem. News IX, 12. — (5) Dingl. pol. J. CLXXIV, 149.

Volums concentriren; bei vollständigem Eintrocknen verliert sie ihren Emulsionszustand und erhält Talggeschmack. Die Abscheidung des Rahms findet nach Demselben mittelst einer Centrifugalmaschine, auf welche die Milchgefäfse aufgesetzt werden, in sehr kurzer Zeit statt.

Pökelfleisch.

Whitelaw (1) empfiehlt, die Salzlake des gesalzenen Fleisches durch Dialyse (zu welcher Ochsenblasen, die mit der Salzlake gefüllt in Fässer mit Wasser gehängt werden, den bequemsten Apparat abgeben) nutzbar zu machen. Der bei täglich erneuertem Wasser nach 3- bis 4tägiger Dialyse zurückbleibende, die löslichen Bestandtheile des Fleisches enthaltende Saft läfst sich unmittelbar zur Bereitung von Suppe oder durch Verdampfen zur Darstellung von Fleischextract verwenden (2).

Zündhölzer, Schiefspulver und Verwandtes. Phosphorfreie Zündhölzer.

Zur Herstellung phosphorfreier Zündhölzer empfiehlt H. Peltzer (3) das von Ihm beschriebene unterschwefligs. Kupferoxyduloxydnatronammoniak (4). 1 Th. dieses Salzes

(1) Chem. News IX, 145, 254. — (2) Aehnliche Mittheilungen hat auch Marcet gemacht (Chem. News X, 255), welcher es jedoch für zweckmäfsiger hält, das einzusalzende Fleisch, in Stücke zerschnitten und in Blasen eingeschlossen, dialytisch mit Kochsalzlösung zu imprägniren. Marcet hat ferner die Darstellung des Kreatins, Kreatinins und der Milchsäure aus der Salzlake des auf gewöhnliche Weise gesalzenen Fleisches, welche hierzu ein geeignetes Rohmaterial bietet, beschrieben. — Von Morgan wurde (Chem. News X, 256) ein Verfahren empfohlen, nach welchem der ganze Körper der Schlachtthiere in der Weise eingesalzen wird, dafs man unmittelbar nach dem Schlachten Kochsalzlösung in die Blutgefäfse injicirt und das Blut vollständig austreibt. Johnson vermuthet (Chem. News IX, 280), dafs durch Circulirenlassen von Wasser in dem Gefäfssystem eines auf diese Weise conservirten Körpers das Fleisch wieder in frisches verwandelt werden könne. — (3) Aus polyt. Centralbl. 1863, 1642 in Chem. Centr. 1864, 928; Chem. News X, 282; Bull. soc. chim. [2] I, 301. — (4) Jahresber. f. 1863, 276.

und 2 Th. chlors. Kali, beide fein gepulvert und durch Umschütteln gemengt, geben mit Gummischleim und wenig Glaspulver angerührt eine zum Ueberziehen brauchbare, nach dem Trocknen leicht durch Reibung entzündliche aber etwas bröckliche Masse. — Phosphorfreie und nicht freiwillig oder durch blofse Reibung entzündliche Zündhölzer lassen sich nach Hierpe (1) mit einer Mischung von 4 bis 6 Th. chlors. Kali, 2 Th. zweifach-chroms. Kali, 2 Th. Eisenoxyd (oder Bleioxyd, Braunstein) und 3 Th. Leim erhalten. Die mit dieser Masse überzogenen Zündhölzer entzünden sich nur beim Reiben auf einer leicht oxydirbaren Fläche, zu deren Herstellung sich ein Gemenge von 20 Th. Schwefelantimon, 2 bis 4 Th. chroms. Kali, 4 bis 6 Th. Eisenoxyd, 2 Th. Glaspulver und 2 Th. Leim mit der nöthigen Menge von Wasser eignet.

Zündpapiere. A. W. Hofmann (2) fand die in chinesischen oder japanesischen Zündpapieren (*paper matches*) enthaltene Mischung aus 17,32 Th. Kohle, 29,14 Th. Schwefel und 53,64 Th. Salpeter (Summe 100,1) bestehend. Beim Anzünden brennen diese Papiere, von welchen jedes etwa 40 Milligrm. der pulverigen Masse enthält, mit wenig leuchtender Flamme, wonach der glühende Tropfen, der sich am brennenden Theil ansammelt, alsbald ein glänzendes Funkensprühen giebt. Ein Gemenge von 1 Th. Holzkohle, $1^1/_2$ Th. Schwefel und $3^1/_4$ Th. Salpeter, in feines Papier eingeschlagen, zeigt die Erscheinung noch schöner.

Zündmasse für Schiefswaffen. Wiederhold (3) fand die (nach mindestens fünfjähriger Aufbewahrung vollkommen conservirte) Zündmasse

(1) Aus Kunst- und Gewerbeblatt für das Königreich Bayern 1864, 420 in Bull. soc. chim. [2] II, 392; aus polyt. Centralbl. 1864, 696 in Chem. News X, 282. — (2) Chem. News X, 305; Bull. soc. chim. [2] III, 156; vgl. auch Chem. News XI, 24. — (3) Aus Neue Gewerbeblätter für Kurhessen 1863, 273 in Chem. Centr. 1864, 1056; Dingl. pol. J. CLXXII, 72.

für Zündnadelgewehre aus 5 Th. chlors. Kali und 4 Th. Schwefelantimon, ohne irgend ein Bindemittel, bestehend. Das Gewicht einer Zündpille betrug 0,075 Grm. — Einen vorzüglichen Satz zu Zündpillen geben nach E. Reich (1) 16 Th. KO, ClO_5, 2 Th. SbS_3, 2 Th. Ferrocyankalium, 3 Th. Zucker und 4 Th. Bleisuperoxyd, welche mit dem durch kochendes Wasser ausgelaugten Rückstand von 10 Th. Scheibenpulver allmälig gemischt werden. — Allgemeinere Bemerkungen über die Herstellung leicht explodirbarer Zündungen für Schiefswaffen hat Dy (2) mitgetheilt.

Schiefspulver.

F. A. Abel (3) hat gelegentlich Seiner Untersuchungen über Schiefsbaumwolle auch das Verhalten des Schiefspulvers beim Erhitzen im luftverdünnten Raum geprüft (4). Wenn kleine Mengen desselben (4 Grains) unter der Glocke einer Luftpumpe bei einem Druck von 15 bis 51^{mm} mit einem glühenden feinen Platindraht berührt werden, so kommen die dem Platindraht zunächst liegenden Körner zum Schmelzen, entwickeln unter Aufkochen Schwefeldämpfe und entzünden sich zuletzt, indem sie den Rest des Pulvers unentzündet hinwegschleudern. Bei einem Druck von 76^{mm} findet nach etwa 4 Secunden vollständige Entzündung statt. Dieselben Erscheinungen zeigen sich auch in einer gleich verdünnten Atmosphäre von Stickstoff oder von Sauerstoff; in letzterem ist die Verbrennung etwas glänzender. Nach der Verbrennung unter sehr niedrigem Druck (unterhalb 38^{mm}) enthielt die Atmosphäre des Verbrennungsraums immer salpetrige Säure und eine schwefelhaltige Verbindung von Rettiggeruch.

C. Laboulaye (5) hat zwei von Melsens construirte

(1) Dingl. pol. J. CLXXI, 285; Chem. Centr. 1864, 1056. — (2) Dingl. pol. J. CLXXII, 274. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 204; Chem. News IX, 206, 218. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1862, 86, 87. — (5) Aus d. Archiv für die Offiziere des k. preufs. Artillerie- und Ingenieurcorps 1864, LVI, 43 in Dingl. pol. J. CLXXIV, 191.

Apparate zur artilleristischen Prüfung des Schiefspulvers, ein dynamometrisches Aräometer und ein Calorimeter, beschrieben.

Sprengpulver.

H. Schwarz (1) fand in einem gegenwärtig häufig angewandten, langsam aber vollständig verbrennenden Sprengpulver :

	KO, NO_5	NaO, NO_5	S	Kohle	Feuchtigkeit	Summe
a.	56,22	18,30	9,68	14,14	1,78	100,12
b.	56,23	18,09	7,61	15,01	0,11	97,05.

W. Spence (2) wurden in England einige Darstellungsweisen von Schiefs- und Sprengpulver patentirt. Beispielsweise führen wir von den von Ihm angegebenen Mischungen, welche sämmtlich chlors. Kali enthalten und bereits bekannten (3) sehr ähnlich sind, die folgende an. 2 Th. Holzkohle werden mit 38 Th. Wasser gekocht, sodann 20 Th. chlors. Kali und 6 Th. einer aus 2 Th. feinpulveriger Steinkohle, 3 bis 4 Th. doppelt-kohlens. Natron (oder auch salpeters. Kali oder -Bleioxyd) bereiteten Mischung und nach längerem Kochen noch 7 Th. feiner Sägespäne zugesetzt, die breiige Masse abgedampft, getrocknet und gekörnt. — Ein gleichfalls in England patentirtes Sprengpulver von A. Budenberg (4) besteht aus 30 bis 38 Th. salpeters. Kali, 40 Th. salpeters. Natron, 8 bis 12 Th. Schwefel, 7 bis 8 Th. Holzkohle, 3 bis 4 Th. Steinkohlengrus und 4 bis 6 Th. weins. Natronkali.

Nitroglycerin.

Nobel hat das Nitroglycerin als Ersatzmittel des Sprengpulvers angewandt, und zwar nach einer Mittheilung von B. Turley (5) zuerst als Zusatz zu gewöhnlichem

(1) Aus Kunst- und Gewerbeblatt des Königreichs Bayern 1864, 492 in Bull. soc. chim. [2] II, 391; Chem. News XI, 19. — (2) Aus London Journal of arts 1864, Febr., 87 in Dingl. pol. J. CLXXII, 229; Chem. Centr. 1865, 94. — (3) Jahresber. f. 1863, 748; f. 1860, 694. — (4) Aus London Journal of arts 1864, Juli, 29 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 236. — (5) Aus berg- und hüttenmänn. Zeitung 1864, Nr. 10 in Dingl. pol. J. CLXXI, 448; J. pr. Chem. XCII, 507; J. pharm. [3] XLV, 458.

Sprengpulver (1), nach einer anderen Quelle (2) aber später für sich (3). Die sprengende Kraft desselben soll unter gleichem Gewicht mindestens sechsmal so grofs sein als die des gewöhnlichen Schiefspulvers (4).

Schiefsbaum-wolle.

Dem österreichischen General von Lenk ist es gelungen, die Schiefsbaumwolle von gleichförmiger Beschaffenheit und Seiner Angabe nach in völlig haltbarem Zustande herzustellen und sie durch mechanische Verarbeitung und Vorrichtungen zu den verschiedenen Anwendungen, von welchen sie sowohl ihre zerschmetternde Wirkung als ihre freiwillige Zersetzung bisher ausgeschlossen hatten, geeignet zu machen. Die Mittheilung des v. Lenk'schen, bis 1862 als Geheimnifs behandelten Verfahrens an die englische und französische Regierung hat die mehrseitige Prüfung des Productes und ein genaueres Studium der Verbrennungserscheinungen der Schiefsbaumwolle veranlafst, worüber hier zu berichten ist. — v. Lenk's Verfahren besteht nach Dessen (5), sowie nach F. A. Abel's (6) ausführlicheren Mittheilungen in Folgendem. Die zu Garn von verschiedenem Kaliber versponnene und in Stränge von etwa 3 Unzen gefafste Baumwolle wird zuerst kurze Zeit in eine kochende Lösung von kohlens. Kali (spec. Gew. 1,02) getaucht, ausgeprefst, in fliefsendem Wasser gewaschen, nach abermaligem Auspressen sorgfältig getrocknet und bis zum Augenblick der Immersion in her-

(1) Eine Zinkpatrone wird mit Kanonenpulver gefüllt, so viel Nitroglycerin hinzugegossen als in den Zwischenräumen des Pulvers Platz findet und die verstopfte Patrone in dem Bohrloch mit gewöhnlichem Pulver umschüttet, in welches die Zündruthe gesteckt wird. — (2) Aus berg- u. hüttenmänn. Zeitung 1864, Nr. 32 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 313. — (3) Das Nitroglycerin wird in das mit Letten verdichtete Bohrloch eingegossen und der Zünder eingebracht. — (4) In Folge einer durch Unvorsichtigkeit veranlafsten Explosion wurde Nobel's Nitroglycerinfabrik zu Stockholm am 3. Sept. 1864 zerstört; Dingl. pol. J. CLXXIV, 85. — (5) Rep. 33 Br. Assoc., Reports, 27. — (6) Rep. 33 Br. Assoc., Reports, 8; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 906.

metisch verschliefsbaren Gefäfsen verwahrt. Die Säuremischung besteht aus 3 Th. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) und 1 Th. Salpetersäure (spec. Gew. 1,485). Je zwei Stränge werden gleichzeitig in das 300 fache Gewicht der wohl abgekühlten Säure eingetaucht, einige Minuten mit einer Schaufel darin bewegt, dann über das Niveau der Flüssigkeit auf einen Rost gebracht und einem gelinden Druck unterworfen. Je sechs Stränge werden hiernach in einem steinernen in kaltes Wasser eingetauchten Gefäfs mit frischer Säuremischung 48 Stunden in Berührung gelassen, mittelst eines Centrifugalapparates der gröfsere Theil der Säure ausgeprefst (diese dient nicht mehr zur Bereitung von Schiefsbaumwolle) und die Baumwolle durch 3 bis 6 wöchentliches Einlegen in fliefsendes Wasser gewaschen. Sie wird hierauf in eine kochende Lösung von kohlens. Kali getaucht, wieder in Wasser gewaschen, nach dem Trocknen eine Stunde lang bei 15° in eine Lösung von kiesels. Natron (spec. Gew. 1,072) eingelegt, nach dem Auspressen an der Luft getrocknet (die Kohlensäure derselben soll das Alkalisalz zersetzen und freie Kieselsäure auf die Faser niederschlagen), dann nach abermaligem Waschen mit Wasser oder schwacher Seifenlösung bei 27° getrocknet, wonach sie die erforderliche mechanische Verarbeitung erhält. Für Geschützpatronen wird das Garn über hohle Holzspulen gewickelt; für Büchsen wird feineres Garn in cylindrischen Strängen dicht um eine Holzspindel gelegt; zur Füllung von Hohlgeschossen wird es zu cylindrischen Ringen verwebt und in Streifen zerschnitten; zu Sprengarbeiten erhält es die Form hohler Seile; immer wird es in verschlossenen Büchsen von Pappe, Holz oder Metall angewandt. Ein Gewichtstheil Schiefsbaumwolle entspricht in der Wirksamkeit nach der Art der Anwendung 3 bis 6 Th. Schiefspulver; die Ladung ist bei Geschützen, damit die zerschmetternde Wirkung nicht eintritt, in einem Volum von $1^1/_{10}$ der Pulverpatrone zu nehmen. Nach einem auszugsweise vorliegenden Bericht von Redtenbacher,

Schiefsbaumwolle.

Schiefsbaumwolle.

Schrötter und Schneider (1) unterscheidet sich die nach v. Lenk's Verfahren erhaltene Schiefsbaumwolle von der in Frankreich früher angefertigten und officiell geprüften aufser der sorgfältigeren Bereitung durch ihre constante, der Formel der Trinitrocellulose ($C_{12}H_7(NO_4)_3O_{10}$) entsprechende Zusammensetzung (gefunden C 23,6 bis 25,1 pC.; H 2,3 bis 3,0 pC.; die Formel der Trinitrocellulose verlangt C 24,3 pC.; H 2,3 pC.) (2). Sie ist sehr haltbar (3) (einzelne Proben rötheten jedoch Lackmuspapier nach längerem Contacte schwach), wird durch Feuchtigkeit nicht verändert, so dafs sie in Wasser aufbewahrt und zum Gebrauch wieder getrocknet werden kann; sie entzündet sich spontan erst bei 136°. — Abel (4) fand für die Zusammensetzung der v. Lenk'schen Schiefsbaumwolle — indem Er das Gewicht der nach Hadow's (5) Verfahren aus derselben regenerirten Baumwolle bestimmte (es wurden 54,97 bis 55,20 pC. Baumwolle erhalten; die berechnete Menge beträgt 54,54 pC.) — ebenfalls die Formel der Trinitrocellulose. Bei der Darstellung in grofsem Mafsstabe wurden aus 100 Th. Baumwolle 177 Th. Schiefsbaumwolle erhalten, der berechneten Menge (183 Th.) nahe kommend. Den Aschengehalt fand Abel in österreichischem Product von 0,63 bis 1,14 pC. schwankend; einen erheblichen Einflufs der Behandlung mit Wasserglas konnte Er bei selbst dargestellten Proben nicht wahrnehmen. Der mittlere Feuchtigkeitsgehalt betrug 2 pC., in sehr feuchter Luft stieg derselbe auf 8 pC., wovon jedoch in trockener Luft nur der normale Gehalt zurückblieb. — Pelouze und Maurey (6) finden, abgesehen von der

(1) Rep. 33 Br. Assoc., Reports, 33. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847-48, 1128; f. 1852, 659; f. 1854, 625; f. 1858, 683; f. 1863, 744. — (3) Eine in einem österreichischen Magazin, worin Schiefsbaumwolle und Schiefspulver gelagert waren, 1862 stattgehabte Explosion hat diese Haltbarkeit zweifelhaft gemacht. — (4) Rep. 33 Br. Assoc., Reports, 9. — (5) Jahresber. f. 1854, 626. — (6) Ann. ch. phys. [4] III, 186; Compt. rend. LIX, 363 mit Bemerkungen von Séguier, Morin und

Schiefsbaumwolle.

schliefslichen Behandlung mit Wasserglas, welche Sie gleichfalls als unwesentlich und überflüssig betrachten, keine auf die Eigenschaften des Productes influirenden Unterschiede in dem Verfahren von v. Lenk und dem früher (1847) in der französischen Fabrik zu Bouchet befolgten. Vergleichende Versuche ergaben Ihnen die völlige Identität der nach beiden Methoden dargestellten Präparate bezüglich der Zusammensetzung und Eigenschaften. Erstere fanden Sie der Formel $C_{24}H_{18}O_{18}$, $5\,NO_5$ entsprechend (gefunden 12 bis 12,4 pC. Stickstoff; das bei der Verbrennung mittelst Kupferoxyd erhaltene Gemenge von Kohlensäure und Stickstoff enthielt 17,2 bis 17,5 Vol.-pC. von letzterem; Pelouze und Maurey's Formel erfordert 12,15 pC. Stickstoff, Trinitrocellulose dagegen 14,14 pC.; die erstere in dem durch Verbrennen erhaltenen Gasgemenge 17,2 Vol.-pC. Stickstoff, Trinitrocellulose dagegen 20 Vol.-pC.), mit welcher auch die Menge von Schiefsbaumwolle, die aus einem bestimmten Gewicht Baumwolle erhalten wird, im Einklang steht. 100 Th. mit einer kochenden Lösung von kohlens. Kali gewaschene und zwischen 100° und 115° getrocknete Baumwolle ergaben bei sehr wechselndem Verhältnifs der Säuren unter sich und der angewandten Menge bei Versuchen in kleinerem Mafsstabe im Mittel 178 Th. Product; die Formel $C_{24}H_{18}O_{18}$, $5\,NO_5$ erfordert 177,78 Th., Trinitrocellulose dagegen 183 Th. (vgl. S. 798). Nur bei Anwendung verdünnter Säuren oder einer Mischung concentrirter Säuren, in welcher die Schwefelsäure in grofsem Ueberschufs (8 : 1) enthalten war, fiel die Ausbeute geringer aus; ebenso, wenn die Dauer der Einwirkung auf 2 bis 3 Minuten reducirt wurde. Das in diesem Falle erhaltene Product war in Alkohol löslich und besafs

Chevreul; Dingl. pol. J. CLXXIV, 209; Phil. Mag. [4] XXVIII, 585; Chem. News X, 197, 210; Pharm. J. Trans. [2] VII, 28; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] II, 303 mit Bemerkungen von Barreswil; J. pharm. [4] I, 89; Chem. Centr. 1865, 457.

Schiefsbaumwolle.

schwächere ballistische Eigenschaften. — Abweichend von v. Lenk's Angaben fanden Pelouze und Maurey, dafs alle Schiefsbaumwolle sich bei 100° unter Entwickelung salpetriger Dämpfe schnell zersetzt, und zwar entweder unter Explosion, oder ruhig. Die Zersetzung kann in letzterem Fall einen verschiedenen Verlauf nehmen, indem entweder 1) ein weifser pulveriger, in Wasser nur unvollständig löslicher Rückstand von saurer Reaction bleibt, der keinen Stickstoff mehr enthält und ungefähr die Hälfte vom Gewicht der Schiefsbaumwolle beträgt; oder 2) ein gelber amorpher, in Wasser ebenfalls nur theilweise löslicher, der weins. Kupferoxydkali reducirt; oder endlich 3) ein schwarzer, mit Kalilauge Ammoniak entwickelnder Körper und ein gelbes, die Wandungen des Gefäfses bekleidendes Pulver, welches humins. Ammoniak zu sein scheint. Auch bei niedrigeren Temperaturen (bis 55°) findet die Zersetzung noch statt, nur erfordert sie alsdann Stunden oder Tage (einmal trat jedoch Entzündung ein, als die Schiefsbaumwolle mit einer auf 47° erwärmten Kupferplatte in Berührung kam). Die österreichische mit Wasserglas imprägnirte Schiefsbaumwolle verhielt sich in der Wärme völlig wie die nach dem älteren französischen Verfahren bereitete. (Vgl. S. 570.) — Pelouze und Maurey besprechen dann noch die Zersetzbarkeit dieser Substanz bei gewöhnlicher Temperatur (1). Von 28 sorgfältig gewaschenen Proben französischer Schiefsbaumwolle waren nach 14jähriger Aufbewahrung in nicht hermetisch verschlossenen Glasgefäfsen 16 zersetzt und in eine gelbe, in Wasser lösliche saure Materie, 79 pC. vom Gewichte der Schiefsbaumwolle betragend, verwandelt. Diese Rückstände enthielten keine Schwefelsäure, verbreiteten beim Erhitzen der Lösung Essiggeruch, reducirten

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847-48, 1129; f. 1849, 471; f. 1852, 660; f. 1860, 499; f. 1861, 712.

Schiefsbaumwolle.

alkalische Kupferlösung und entwickelten mit Kalilauge Ammoniak. Die Bildung von freier Säure ist nach Pelouze und Maurey auch bei der sorgfältigsten Bereitung und Aufbewahrung nicht sicher zu vermeiden und tritt beim Aussetzen an das Licht in Glasgefäfsen schon nach verhältnifsmäfsig kurzer Zeit ein. Sie vermuthen ferner (im Widerspruch mit v. Lenk), dafs die Schiefsbaumwolle sich um so leichter zersetzt, je mehr sie nitrirt ist, und halten schliefslich die Anwendung derselben zu Kriegszwecken wegen der mit der Aufbewahrung verbundenen Gefahr für durchaus unzulässig. Bezüglich Ihrer die ballistischen Wirkungen betreffenden Angaben müssen wir auf die Abhandlung und eben so bezüglich der sehr abweichenden und viel günstigeren Resultate, welche v. Lenk (1), eine Commission der British Association (2), Abel (3) und J. Scott Russel (4) erhielten, auf die Literatur verweisen; auch machen wir eine im nächsten Jahresbericht zu besprechende Untersuchung von Melsens (5), deren Ergebnifs dem v. Lenk'schen Verfahren gleichfalls sehr günstig ist, hier vorläufig nur namhaft. Eine geschichtliche Zusammenstellung der auf Darstellung und Anwendung der Schiefsbaumwolle bezüglichen Thatsachen hat Abel (6) gegeben.

F. A. Abel (7) machte ferner Mittheilung über die Entzündlichkeit und die Verbrennung der Schiefsbaumwolle unter verschiedenen Bedingungen. Wird eine sehr kleine Menge von Schiefsbaumwollengarn im möglichst luftleeren Raum durch einen sehr feinen, electrisch erglü-

(1) Rep. 33 Br. Assoc., Reports, 25. — (2) Ebendas. 1; im Ausz. Dingl. pol. J. CLXXIV, 221. — (3) Rep. 33 Br. Assoc., Reports, 14; vgl. auch Chem. News X, 162; Dingl. pol. J. CLXXIV, 225. — (4) Chem. News X, 102; Bull. soc. chim. [2] III, 468. — (5) Bull. soc. chim. [2] III, 34. — (6) Chem. News IX, 254, 268, 284; Pharm. J. Trans. [2] VI, 71. — (7) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 204; Chem. News IX, 206, 218.

Schiefsbaumwolle.

henden Platindraht erhitzt, so unterliegt sie einer langsamen Verbrennung, welche von einem nur im Dunkeln sichtbaren, allmälig über den Faden fortschreitenden grünlich phosphorescirenden Leuchten begleitet ist. Bei einem Druck von etwa 25 MM. zeigt sich in einiger Entfernung von der Substanz gleichzeitig eine schwache gelbliche Flamme, die bei 76 MM. die grünliche Phosphorescenz überdeckt und bei noch gröfserer Verdichtung in die glänzende Flamme der rasch verbrennenden Schiefsbaumwolle übergeht. Dieselben Erscheinungen werden auch in Atmosphären von Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Leuchtgas beobachtet. In Sauerstoff findet die rasche Verbrennung bis zu 30,5 MM. augenblicklich statt, bei 20,3 MM. ist sie etwas verzögert und erst unter noch schwächerem Druck tritt die langsame Verbrennung mit blafsgelblicher Flamme ein. In freier Luft wird die Verbrennung des Schiefsbaumwollengarns verlangsamt oder unvollständig, wenn die entwickelten brennbaren Gase rasch in die Atmosphäre diffundiren oder überhaupt gehindert sind, die noch nicht entzündete Baumwolle zu durchdringen oder zu berühren; im entgegengesetzten Fall findet rasche Verbrennung statt. — Die Art der Verbrennung ist ferner von der mehr oder minder dichten Structur und der Gröfse der Oberfläche der Baumwolle, sowie von der Menge und Intensität der zur Entzündung zugeführten Wärme abhängig. Feines Garn geräth an der Luft schon bei der Berührung mit einem feinen glühenden Platindraht in rasche Verbrennung; dickes Garn unter denselben Umständen oder wenn es mit einem Funken zusammentrifft, nur in langsame; sehr dickes und dichtes Garn verglimmt sogar nur, wenn es am einen Ende entzündet wird und kann an der Luft selbst wieder erlöschen. Nach der Art der Verbrennung sind auch die Verbrennungsproducte wechselnd: verläuft dieselbe sehr langsam, so erzeugt sich eine reichliche Menge eines weifsen, in Wasser langsam löslichen Dampfes, ferner Stickoxyd, salpetrige Säure

und cyanhaltige Producte; Stickoxyd tritt auch, in geringerer Menge, bei der Verbrennung in freier Luft auf. In einem geschlossenen Raum und folglich unter stärkerem Druck (wie in Geschützen) ist dagegen die Verbrennung so vollständig, daſs, wie schon v. Károlyi gefunden hatte (1), Oxyde des Stickstoffs nicht mehr oder nur in Spuren nachzuweisen sind. Auf der Benutzung dieser von äuſseren Umständen abhängigen Verschiedenheit der Verbrennung und ihrer Producte, durch passende mechanische Verarbeitung und Vorrichtungen, beruht die Verwendbarkeit der Schieſsbaumwolle zu langsam und ruhig abbrennenden Zeitzündern, zu rasch verbrennenden Gewehr- und Geschützpatronen ohne zerschmetternde Wirkung und zu einem Sprengmaterial von unwiderstehlicher Gewalt.

Brennstoffe. Torfbildung.

J. Websky (2) hat eine gröſsere Zahl von Torfen untersucht und aus Seinen wie aus den Resultaten anderer Forscher einige allgemeine Folgerungen über die Bildung des Torfes gezogen. Nach Ihm sind die Sphagnumarten die einzigen wirklich torfbildenden Pflanzen, insofern sie einerseits vermöge ihrer eigenthümlichen Zellenstructur groſse Mengen von Wasser (bis zum 200 fachen ihres Gewichts) aufnehmen und daher auch noch in solchen Wassern üppig vegetiren können, welche die erforderlichen Aschenbestandtheile nur spärlich enthalten, und andererseits bei der Fäulniſs den gröſsten Theil ihrer unorganischen Stoffe in verhältniſsmäſsig kurzer Zeit wieder an das Wasser zurückgeben, wodurch die Continuität der Vegetation möglich wird. Daſs einzelne andere Pflanzen, wie Eriophorum-, Carex- und Callunaarten, sich unter günstigen

(1) Jahresber. f. 1863, 745. — (2) J. pr. Chem. XCII, 65; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 808.

Torfbildung. Bedingungen mit ihnen entwickeln und auf die Eigenschaften des Torfes, dem sie sich beimischen, einen wesentlichen Einflufs üben (wie namentlich Calluna vulgaris), ist damit nicht ausgeschlossen. Die Torfbildung beginnt gleich nach dem Absterben der Pflanzen; in dem ersten Stadium derselben ist die Bildung von Grubengas, unter gleichzeitigem, zuerst schwächerem dann erheblicherem Austritt von Wasser, das vorwiegende Phänomen; später tritt neben Wasser überwiegend Kohlensäure aus, welcher Zersetzungsprocefs bis zur Ausbildung des Torfes fortdauert. Die weitere Veränderung desselben findet sehr langsam unter Entwickelung von Kohlensäure, aber ohne Bildung von Wasser statt. Websky vermuthet, dafs die eigenthümliche Zersetzungsweise der Sphagnen, welche sich bei anderen Pflanzen nicht wiederfindet, in dieser raschen [schon von Vohl erkannten (1)] Auslaugung der Salze, insbesondere der Alkalien, ihren Grund hat. Da die Zusammensetzung der organischen Substanz in sämmtlichen Torfarten nur wenig schwankt, so scheinen die meisten Aschenbestandtheile für die Torfbildung nicht wesentlich, sondern von Zufälligkeiten der Bildungsstätte und der Umgebung abhängig zu sein, obschon einige derselben, wie insbesondere ein reichlicher Kalkgehalt, auf die Beschaffenheit des Torfs von Einflufs sind. Aschenarme (0,5 bis 3,5 pC. Asche enthaltende) Torfe entstehen in Gebirgsmooren mit felsigem Untergrund; in der Ebene nur da, wo das Wasser keinen Detritus zuführt und eine sehr grofse Ausdehnung des Moors ihn (bis auf die Ränder) vor dem Staub der Umgebung schützt. Aschenreiche (bis 50 pC. Asche gebende) Torfe entstehen in kleineren Becken der Ebene, in welchen sich der zugeschwemmte Detritus und der zugewehte Staub ansammelt. — Von Websky's zahlreichen analytischen Ergebnissen

(1) Jahresber. f. 1859, 740; vgl. auch Jahresber. f. 1861, 926.

Torfbildung.

führen wir hier nur folgende Aschenanalysen an : A. Asche von kräftig vegetirendem Sphagnum (?), welches im Grunewalder Moor bei Berlin im Juni gesammelt und möglichst gewaschen war (die Aschenmenge betrug 3,88 pC.) ; B. Asche der obersten, noch vollkommen die pflanzliche Structur zeigenden, Schicht des aus diesem Sphagnum entstandenen Torfes (die Aschenmenge betrug 5,74 pC.) ; C. Asche der 1′ tiefer liegenden, weiter vorgeschrittenen und dunkler gefärbten Torfschicht (die Aschenmenge betrug 2,83 pC.). Von den aufgeführten Substanzen betrachtet Websky Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure als nur zum Theil von den Sphagnen stammend, die Thonerde aber ihrer ganzen Menge nach als zufälligen und den Sphagnen fremden Bestandtheil :

	KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	Cl	SiO_3 [1])	PO_5	X [2])	Verlust
A.	18,04	6,86	10,31	5,15	2,86	14,30 [3])	4,47	4,23	9,02	4,12	25,83	0,27
B.	0,44	0,28	4,72	1,51	3,96	8,51	1,12	0,18	4,9	1,77	76,56	0,15
C.	1,08	1,17	5,96	1,65	6,98	4,19	2,88	0,66	[4])	2,05	78,04	0,57

1) Lösliche Kieselsäure. — 2) X In Säuren Unlösliches und Sand. — 3) Mit Spuren von Mangan. — 4) Nicht bestimmt.

Leuchtstoffe. Paraffin und Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.

Krafft (1) hat einige auf die trockene Destillation der Tange bezügliche Erfahrungen mitgetheilt. Nach Desselben etwas verspäteter Erinnerung ist das von Stanford (2) beschriebene Verfahren zur Verarbeitung der Tange in Frankreich längst bekannt.

Th. v. Gohren (3) untersuchte Braunkohlen von Boskowitz in Mähren bezüglich ihrer Verwendbarkeit zur Gewinnung von Leuchtgas und Coaks; Murray Thomson (4) mehrere neuseeländische Lignite in derselben

(1) Bull. soc. chim. [2] II, 67. — (2) Jahresber. f. 1862, 661. — (3) Chem. Centr. 1864, 165. — (4) Rep. 33 Br. Assoc., Notices and Abstracts, 56.

Paraffin und Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.

Richtung. S. W. Hofmann (1) beschrieb die Destillationsproducte einer bei Bentheim in Hannover vorkommenden Glanzkohle, H. Vohl die Destillationsproducte der Pechkohle von Zwickau (2) in Sachsen, sowie eines bituminösen Liasschiefers (3) aus den westlichen Pyrenäen. Derselbe hat auch allgemeinere Bemerkungen (4) über die trockene Destillation bituminöser Fossilien mitgetheilt. G. Thenius (5) untersuchte den Steinkohlentheer der Wiener Neustädter Gasanstalt.

Nach V. Kletzinsky (6) läfst sich das Paraffin — entweder durch Umkrystallisiren des Rohparaffins aus heifsem Amylalkohol, wiederholtes Anrühren der Krystallmasse mit Amylalkohol und Auspressen, oder durch Zusatz von 10 pC. pulverigem Chlorkalk zu dem geschmolzenen Rohparaffin und Auskochen der Mischung mit verdünnter Salzsäure, nachdem die Sauerstoffentwickelung beendigt ist — leicht vollkommen rein erhalten. Die fabrikmäfsige Reindarstellung des Paraffins geschieht nach einer eingehenden Beschreibung von J. J. Breitenlohner (7) gegenwärtig in der Weise, dafs die durch fractionirte Destillation des Theers erhaltene Paraffinmasse mit concentrirter Schwefelsäure und caustischer Lauge successiv gewaschen, durch Destillation und nachheriges Pressen von Oelen befreit, mit rauchender Schwefelsäure wiederholt erhitzt und zuletzt mit Lauge und Wasser abgewaschen wird.

(1) Dingl. pol. J. CLXXIV, 184. Diese Kohle hat nach Hofmann bei 15° das spec. Gew. = 1,106; sie ist schwefelfrei und enthält in 100 Th.

C	H	N	O	Asche
84,1	8,6	1,0	5,5	0,8 Th.

Bei 150° verliert sie 1,15 pC. Wasser. — (2) Dingl. pol. J. CLXXII, 68; Chem. Centr. 1865, 46. — (3) Dingl. pol. J. CLXXIII, 282. — (4) Dingl. pol. J. CLXXIII, 459. — (5) Dingl. pol. J. CLXXIV, 132. — (6) Aus Jahresber. der Wiedner Oberrealschule 1864 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 473. — (7) Dingl. pol. J. CLXXI, 59; aus polyt. Centralbl. 1864, 879 in Chem. Centr. 1864, 1025.

T u t t s c h e w (1) hat eine im Handel vorkommende, wahrscheinlich aus Galizien stammende Beleuchtungsnaphta untersucht und aus den Homologen der Reihe C_nH_n bestehend gefunden. In Dampfform durch ein mit Bimsstein gefülltes glühendes Rohr geleitet, zerfiel diese Naphta in benzinhaltigen Theer und in Gas (1 Liter von 1 Grm. Naphta), welches in 100 Vol. 1,77 Vol. Acetylen, 20,51 Vol. Elayl und homologe Kohlenwasserstoffe und 77,72 Vol. nicht absorbirbare Gase, wahrscheinlich Grubengas und Wasserstoff enthielt. — O. B u c h n e r (2) verglich wallachisches Petroleum mit pennsylvanischem; E. W i e d e r h o l d (3) besprach die Reinigung des amerikanischen Petroleums in kleinem Mafsstabe.

Leuchtgas.

L a n d o l t (4) fand das Steinkohlenleuchtgas verschiedener Städte nahezu von gleicher Zusammensetzung. In dem zu Bonn dargestellten waren ungefähr 0,07 Vol.-pC. Acetylen enthalten. C. S t a m m e r (5) besprach die Zweckmäfsigkeit der Torfdestillation unter günstigen Umständen und in kleinerem Mafsstabe zur Gewinnung von Leuchtgas. J. F o r e y und C. S c h u l z (6) haben über ein von W. H. G w y n n e herrührendes Verfahren zur Darstellung von s. g. Wassergas (Zersetzen des Wasserdampfs durch glühenden Anthracit und Einleiten der gasförmigen Producte in mit bituminöser Kohle gefüllte und zum schwachen Glühen erhitzte Retorten), sowie über die bis jetzt zu demselben Zweck vorgeschlagenen Verfahrungsweisen (7), welche Sie wie die erstere sämmtlich unvortheilhaft finden, berichtet. Auf die Reinigung des Leuchtgases bezügliche Mittheilungen machte d e F r e y c i n e t (8).

(1) J. pr. Chem. XCIII, 394; J. pharm. [4] II, 68. — (2) Dingl. pol. J. CLXXII, 392. — (3) Dingl. pol. J. CLXXII, 468. — (4) Aus Berggeist 1864, Nr. 95 in Dingl. pol. J. CLXXIV, 460. — (5) Dingl. pol. J. CLXXIV, 126. — (6) Aus Schilling's Journal für Gasbeleuchtung 1864, Juli, 227 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 479. — (7) Jahresber. f. 1851, 728; f. 1858, 765; f. 1858, 668; f. 1862, 689. — (8) Ann. min. [6] V, 22; Dingl. pol. J. CLXXIV, 322.

W. E. Newton (1) wurde die Anwendung von erhitzter Luft zur Verbrennung des Leuchtmaterials in Lampen patentirt; W. Clark (2) die Anwendung eines mit Kohlenwasserstoffen und anderen flüchtigen brennbaren Substanzen gemengten Luftstroms zur Beleuchtung und Heizung.

Fette. Eine Zusammenstellung der auf die technische Gewinnung der Fettsäuren und des Glycerins, sowie der geschichtlichen auf die chemische Natur der Fette bezüglichen Thatsachen hat H. L. Buff (3) gegeben.

J. G. Johnson (4) wurde in England ein beschleunigtes Verfahren zur Läuterung der fetten Oele mittelst Schwefelsäure (Hindurchtreiben eines Luftstroms, Waschen der abgezogenen Oele mit heifsem Wasser und Trocknen derselben in der Wärme durch einen Luftstrom) patentirt.

Verseifung. H. L. Buff (5) hat einige Versuche über die Verseifung der Fette durch neutrale Kalkseife (6) unter höherem Druck mitgetheilt. Mit reinem Kalk (50 Grm. Talg, 2 Grm. Kalk und 25 bis 30 Grm. Wasser wurden 8 Stunden lang auf 160° erhitzt) gelang Ihm die Verseifung nicht; leicht dagegen mit 2 pC. Natron, oder bei gleichzeitiger Anwendung von Kalk und Natron (1/2 pC. Natron und 1 1/2 pC. Kalk). Buff schliefst daher, dafs bei diesem Verfahren die Verseifung nicht oder nicht wesentlich durch den Kalk, sondern durch dessen Alkaligehalt bewirkt wird, und zwar entweder in der Art, dafs die zuerst entstehende neutrale alkalische Seife unter dem Einflufs des Wassers in saures und basisches Salz zerfällt, von welchen sich

(1) Chem. News IX, 32. — (2) Ebendas. — (3) In Seiner Inauguraldissertation, Göttingen 1863; auszugsweise aus Mittheilungen des hannoverschen Gewerbevereins 1864, 16 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 58. — (4) Aus London Journal of arts 1863, Febr., 78 durch polyt. Centralbl. 1863, 554 in Dingl. pol. J. CLXXI, 158; Chem. Centr. 1864, 799. — (5) In der oben angef. Dissertation, S. 38; Dingl. pol. J. CLXXIII, 56; Bull. soc. chim. [2] II, 308. — (6) Jahresber. f. 1855, 530.

jenes mit der gleichzeitig gebildeten Kalkseife in unlösliches saures Kalksalz und neutrales Alkalisalz umsetzt, welches letztere dann wieder weiter zerfällt; oder so, dafs der Alkaligehalt dem Wasser die Fähigkeit ertheilt, das Fett zu benetzen und die Zersetzung desselben bei niedrigerer Temperatur zu veranlassen.

Verseifung.

Mège-Mouriès (1) hat Andeutungen über ein neues Verseifungsverfahren gegeben, welches sich auf die Eigenschaft der Fette stützt, im emulsirten oder Tropfenzustand (*état globulaire*) kochsalzhaltige Natronlauge aufzunehmen ohne darin zu verfliefsen. Geschmolzener Talg wird bei 45° durch eine 5 bis 10 procentige wässerige Seifenlösung in diesen Zustand übergeführt und nach Zusatz von kochsalzhaltiger Natronlauge, wenn die Einwirkung durch beständiges Mischen unterstützt wird, bei derselben Temperatur in wenigen Stunden (2000 Kilogrm. Talg in 3 Stunden) vollständig verseift. Durch etwas stärkeres Erhitzen (etwas über 60°) vereinigen sich die gebildeten Seifetröpfchen zu einer halbflüssigen durchsichtigen, auf der glycerinhaltigen Salzlauge schwimmenden Schicht, die bei der Zersetzung durch die genau erforderliche Menge von verdünnter Schwefelsäure und Auspressen des abgeschiedenen Säuregemenges Stearinsäure vom Schmelzpunkt 58 bis 59° und eine fast farblose Oelsäure liefert. Mège-Mouriès hebt als Vorzüge dieses Verfahrens für die Verseifung und die Gewinnung von Fettsäuren hervor : die Schnelligkeit der Operation, die Schönheit der Producte und die Vermeidung aller Verluste (96 bis 97 pC. Fettsäure werden erhalten); Er hofft, dafs mittelst derselben die reine Oelsäure das werthvolle Hauptproduct und die Stearinsäure das Nebenproduct der Fabrikation bilden werde.

(1) Compt. rend. LVIII, 864 mit Bemerkungen von Pelouze und Chevreul; Instit. 1864, 162; J. pr. Chem. XCIV, 310; Chem. Centr. 1864, 859; Dingl. pol. J. CLXXIII, 66; Chem. News IX, 290.

Verseifung. Chevreul findet dieses Verfahren einer raschen und vollständigen Verseifung bei niederer Temperatur neu und, auch abgesehen von technischen Anwendungen, bemerkenswerth; Barreswil (1) ist nicht dieser Ansicht.

Nach J. Pelouze (2) lassen sich die Fette eben so leicht mittelst Einfach-Schwefelnatrium als mittelst Aetznatron verseifen. In der Kälte findet die Einwirkung unter Bildung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium statt, so dafs je 2 Aequivalente Schwefelnatrium zur Bildung von 1 Aeq. Seife erforderlich sind; in der Siedehitze bildet jedes Aequivalent Schwefelnatrium 1 Aeq. Seife. Pelouze glaubt, dafs die Anwendung des Schwefelnatriums im Fabrikbetriebe vortheilhaft sein werde. — Campbell Morfit (3) wurde die Darstellung von Seife aus Oelsäure durch Sättigen mit krystallisirtem kohlens. Natron in Frankreich patentirt.

V. Kletzinsky (4) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und andere Metalloxydseifen in erwärmten Fetten und Kohlenwasserstoffen mit ihrer eigenthümlichen Farbe löslich sind und daher zum Färben derselben dienen können.

Glycerin. Kletzinsky (5) hat ferner die Anwendungen besprochen, deren das Glycerin fähig ist.

Pflanzenfaser, Wolle, Seide. Conservirung des Holzes. Nach dem Ergebnifs langjähriger Beobachtungen von Melsens (6) ist gewöhnlicher Gastheer zum Conserviren

(1) Bull. soc. chim. [2] II, 158. — (2) Compt. rend. LIX, 22 mit Bemerkungen von Chevreul; J. pharm. [3] XLVI, 114; Dingl. pol. J. CLXXIII, 450; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] II, 159 mit Bemerkungen von Barreswil; Chem. Centr. 1865, 95. — (3) Bull. soc. chim. [2] I, 303. — (4) Aus Jahresber. der Wiedner Oberrealschule 1864 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 457. — (5) Dingl. pol. J. CLXXI, 370. — (6) Instit. 1864, 263.

Conservirung des Holzes.

des Holzes eben so geeignet, als die schweren kreosothaltigen Oele. Bei dem Imprägniren, welches durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen des Holzes mit dem Theer bewerkstelligt wird, steigt dieser in der Richtung der Längsfasern im Holze auf und füllt die Zwischenräume derselben aus, leicht in dem Splint und jüngeren Holz, schwieriger in dem Kernholz und nicht in allen Holzarten mit gleicher Leichtigkeit : Zitterpappel- und Eichenholz werden nur schwierig und in der Peripherie des Stammes durchdrungen. Aber selbst eine solche unvollständige Durchtränkung fand Melsens in dem Falle meistens genügend, wenn die Enden des Stammes mit Theer überdeckt waren, welche Thatsache Er durch die weitere Beobachtung erklärt, dafs die Zerstörung in nicht imprägnirtem Holze von denselben Stellen ausgeht, in welche der Theer zuerst eindringt, und denselben Weg einhält, welchen dieser bei seinem Aufsteigen verfolgt. Sofern mit Theer imprägnirtes Holz bei der Digestion mit Aether seine braune Farbe nicht verliert, scheint eine theilweise Verbindung des Theers mit der Holzfaser stattzufinden. — Rottier (1), welcher die Wirksamkeit des Theers von dessen Gehalt an grünem Oel (2) ableitet,

(1) Instit. 1864, 264. — (2) Jahresber. f. 1863, 780. — Payen machte (Compt. rend. LVIII, 1033 ; Instit. 1864, 177 ; Bull. soc. chim. [2] II, 66 ; im Ausz. J. pr. Chem. XCV, 185 ; Chem. Centr. 1865, 14; vgl. auch Compt. rend. LVIII, 899, 1035) Mittheilung über ein in den Kupferbergwerken zu San-Domingos in Portugal aufgefundenes, aus der Römerzeit stammendes und vollkommen conservirtes hölzernes Schöpfrad von 6,66 Met. Durchmesser. Die Achse besteht aus Eichenholz (chêne vert), die Speichen und der Kranz aus Tannenholz, ohne alle metallische Verbindung; es enthält in 1 Cubikmet. (= 406 Kilogr.) 4,1 Kilogr. krystallisirtes schwefels. Kupferoxyd, und 12,7 Kilogr. Eisenoxyd als basisch-schwefels. Salz. Bei der Auffindung war dieses Rad in das metallhaltige Grubenwasser eingetaucht, welchem Umstand Payen die Conservirung zuschreibt. Einige andere gleichzeitig aufgefundene Räder gleichen Alters wurden aufserhalb des Wassers in der abwechselnd feuchten und trockenen Atmosphäre des Schachtes schnell alterirt.

schliefst aus einer Reihe von Versuchen, dafs dieses Oel nur so lange conservirend wirkt, als es innerhalb der Holzsubstanz flüssig bleibt. Sobald es durch Verharzung oder einen anderen Vorgang fest und unlöslich geworden ist, verhält sich das damit getränkte Holz wie nicht imprägnirtes. Auch durch Digestion mit Benzol verliert das mit Theer oder grünem Oel getränkte Holz seine Haltbarkeit, obschon es die dunklere Farbe bewahrt.

A. Rabe (1) beschrieb die Darstellung von „Kunstleder" aus Baumwolle.

Wolle, Seide.

Zur Unterscheidung der Wolle, insbesondere der feineren, welche die schuppige Structur nicht oder nicht deutlich zeigt, sind nach H. Grothe (2) folgende Charactere geeignet. 1) Wolle nimmt bei vorsichtigem Erhitzen gegen 130° unter Entwickelung von Schwefelkohlenstoff- und Ammoniakgeruch eine goldgelbe Farbe an und kräuselt sich; Seide färbt sich erst bei 140 bis 145°, ohne sich zu kräuseln. 2) Werden die mit Kalilauge befeuchteten Fasern in eine Lösung von schwefels. Kupfer getaucht und dann an die Luft gebracht, so färbt sich die Wolle in Folge der Bildung von Schwefelkupfer schnell braun, was bei Seide nicht stattfindet. 3) Versetzt man die Lösung der Wolle in Kalilauge mit Weinsäure und dann mit schwefels. Kupfer, so bildet sich reichlich Schwefelkupfer und auch die filtrirte Flüssigkeit erscheint dunkel braunroth gefärbt. Seide giebt bei gleicher Behandlung eine etwas dickflüssige, schön violette Lösung.

---

(1) Dingl. pol. J. CLXXI, 310; Bull. soc. chim. [2] I, 303. Rabe erhält dieses Kunstleder, indem Er Collodiumhäute von beliebiger Dicke durch Eintauchen in Schwefelsäure pergamentisirt, durch Tränken mit warmer Leim- oder Eiweifslösung animalisirt und zuletzt wie thierische Haut gerbt. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 497; Zeitschr. anal. Chem. III, 153; Chem. Centr. 1865, 13; Dingl. pol. J. CLXXI, 150.

Färberei. Beizen und Verdickungsmittel.

V. Kletzinsky (1) beschrieb ein Verfahren zum Mercerisiren (2) und Animalisiren der Pflanzenfaserstoffe. Dieselben werden in einer mit Natronlauge versetzten Alaunlösung gesotten, dann in einer Lösung von Alaun, essigs. Natron und Essigsäure gebeizt, hierauf in eine Abkochung von Sumach und zuletzt in siedendes Leimwasser getaucht, worauf sie zum Färben geeignet sind.

Cailletet (3) besprach die Darstellung von trockenem löslichem Albumin für die Anwendung in der Färberei, und die vorkommenden Verfälschungen desselben. Cordillot (4) empfiehlt, das Eieralbumin 24 bis 36 Stunden bei gelinder Wärme gähren zu lassen, unverdünnt durch ein Sieb zu seihen und dann einzutrocknen.

A. Scheurer-Kestner (5) erhielt aus einer im Handel vorkommenden chlorfreien dunkelrothbraunen Eisenbeize durch vorsichtiges Verdunsten eine Krystallisation von tetracetodisalpeters. Eisenoxyd $Fe_4(C_4H_3O_3)_4(NO_4)_2O_{12} + 12HO$ (6). Beim Aufkochen zersetzte sich die Lösung unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat.

Zur Darstellung der jetzt so massenhaft angewendeten Arsensäure empfiehlt Girardin (7), die arsenige Säure in siedender Salzsäure bis zur Sättigung einzutragen, die noch heiſse Lösung mit Chlorgas vollständig zu oxydiren,

(1) Aus Jahresber. der Wiedner Oberrealschule 1864 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 455. — (2) Jahresber. f. 1851, 747. — (3) Aus Bull. de la société industr. de Mulhouse 1863, Janvier, 371, durch polyt. Centralbl. 1863, 1247 in Chem. Centr. 1864, 718. — (4) Ebendas. — (5) Bull. soc. chim. [2] II, 480. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1863, 258. — (7) J. pharm. [3] XLVI, 269. Girardin theilt in dieser Notiz noch Angaben über die Löslichkeit der arsenigen Säure in Alkohol mit, welche wir hier einschalten.

Es lösen 100 Th. Alkohol		von 56	79	84	86	88	100 Vol.-pC.
Porcellanartige Säure	bei 15°	1,680 Th.	1,430	—	0,715	—	0,025
	beim Siedep. des Alkohols	4,895 „	4,551	—	3,197	—	3,402
Glasige Säure	bei 15°	0,504 „	0,540	0,565	—	0,717	1,060

den gröſseren Theil der Salzsäure abzudestilliren und schlieſslich zur Krystallisation zu verdampfen.

Farblacke. Um lockere Farblacke zu erhalten, fällt V. Kletzinsky (1) die mit einer Lösung von schwefels. Magnesia bereitete Abkochung der Farbstoffe durch kohlens. Ammoniak in der Siedehitze.

Rothfärben. Färben mit Purree. Schwarzfärben. Kletzinsky (2) hat ferner über Adrianopelrothfärben ohne Krapp (als Beize dient essigs. Thonerde und Sumachdecoct, zum Ausfärben ein Cochenillebad), und über das Färben mit Purree Mittheilung gemacht; Grison (3) über das Schwarzfärben gemischter (Wolle- und Baumwolle-) Gewebe mittelst Eisenbeize und Blauholzextract.

Farbstoffe von Galiumarten. E. Schöne (4) schlieſst aus einigen Versuchen über das Färbevermögen der Wurzeln von *Galium tartaricum* und *physocarpum*, daſs dieselben die Farbstoffe des Krapps, aber in geringerer Menge als dieser enthalten. Die Wurzel von *Galium tartaricum* ist nach Schöne mit dem jetzt im Handel vorkommenden Krapp von Montevideo (5) identisch.

Farbstoffe des Krapps. Reines Alizarin wird nach E. Kopp (6) am zweckmäſsigsten aus dem nach Seinem Verfahren dargestellten grünen Alizarin (7) in folgender Weise erhalten. Man kocht das letztere mit der 15 bis 20 fachen Menge reiner oder durch Destillation über Aetzkalk gereinigter Kohlenwasserstoffe beliebigen Ursprungs, deren Siedepunkt jedoch nicht über 150° liegt, während etwa 15 Minuten, gieſst das sich schnell klärende, braungelb gefärbte Oel ab, sobald sich dasselbe auf 100° abgekühlt hat, und mischt es durch

(1) Aus Jahresbericht der Wiedner Oberrealschule 1864, in Dingl. pol. J. CLXXIII, 457. — (2) Ebendas. 456. — (3) Bull. soc. chim. [2] II, 481. — (4) Aus Bull. de la société impér. des naturalistes de Moscou 1864, II, 587 in Dingl. pol. J. CLXXIV, 448. — (5) Jahresber. f. 1863, 786. — (6) Compt. rend. LIX, 330; J. pr. Chem. XCIII, 382; Dingl. pol. J. CLXXIV, 60; Chem. News X, 220; ausführlicher Bull. soc. chim. [2] II, 231. — (7) Jahresber. f. 1861, 938.

Farbstoffe des Krapps.

wiederholtes kräftiges Schütteln mit etwa $^1/_7$ seines Volums einer schwachen (5 bis 8 pC. Aetznatron enthaltenden) Natronlauge. Die violettblau gefärbte alkalische Lösung wird dann von dem Oel geschieden, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und der Niederschlag durch Auswaschen gereinigt. Drei- bis viermaliges Auskochen genügt, um das rohe Alizarin vollständig zu erschöpfen; das ausgepreſste schwarze Residuum liefert durch Oxydation mit Salpetersäure einen neuen gelben Farbstoff. Trägt man dasselbe in kleinen Portionen in mit 10 Th. Wasser verdünnte und auf 100° erhitzte Salpetersäure ein und setzt man das Erwärmen, wobei sich vorwiegend Kohlensäure und nur wenig salpetrigs. Dämpfe entwickeln, so lange fort, bis nur noch schwache Einwirkung stattfindet und die Flüssigkeit rothgelb geworden ist, so scheidet sich beim Erkalten ein bräunlich-gelbes Pulver ab, von welchem die Lösung durch Verdampfen noch einen weitern Antheil liefert; in der Mutterlauge bleibt neben anderen Substanzen Phtalsäure zurück. Dieser neue, von Kopp als Xanthazarin bezeichnete Farbstoff ist sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heiſsem Wasser löslich; in Alkohol und Aether löst er sich leicht mit braungelber, in caustischen und kohlens. Alkalien mit rothgelber Farbe. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich später unter Entwickelung von wenig gelben Dämpfen. Durch Reductionsmittel geht er in der Wärme in einen carmoisinrothen Farbstoff über. — Ueber die Anwendung des Kopp'schen Extractionsverfahrens (1) für Krapp im Fabrikbetriebe hat Barreswil (2) berichtet. — Eine Zusammenstellung der auf die Krappfarbstoffe bezüglichen neueren Untersuchungen (vgl. S. 538 ff.) hat E. Kopp (3) gegeben.

(1) Jahresber. f. 1861, 988. — (2) Aus Bull. de la société d'encouragement 1864, Fevrier, 78 in Bull. soc. chim. [2] II, 218; Dingl. pol. J. CLXXII, 296. — (3) Bull. soc. chim. [2] II, 221.

Anilinfarbstoffe.

Nach C. Krouber (1) ist der zwischen 90 und 110° siedende Antheil der leichten Steinkohlentheeröle zur Darstellung von Rosanilinverbindungen (nach vorläufiger Verwandlung in die Nitroverbindung und Aminbase) am besten geeignet, was nach dem Ergebnifs von Hofmann's Untersuchungen (2) nicht zweifelhaft sein konnte.

Anilinroth.

Das jetzt allgemeiner übliche, von Girard und de Laire (3) herrührende Verfahren zur Darstellung von Fuchsin (Auskochen des mittelst Arsensäure erhaltenen Rohproductes mit dem doppelten Gewicht mäfsig verdünnter Salzsäure, schwaches Uebersättigen der filtrirten Lösung mit kohlens. Natron und Umkrystallisiren des ausgewaschenen Niederschlages aus Wasser), bei welchem die ganze Menge der angewandten Arsensäure verloren geht und die aus der siedenden Mischung entwickelten Arsendämpfe, sowie die Berührung der sauren arsenhaltigen Flüssigkeit den Arbeitern sehr nachtheilig sind, ist von Habedank (4) in folgender zweckmäfsigen Weise modificirt worden. Das zerkleinerte arsenhaltige Rohproduct wird mit einer der angewandten Arsensäure proportionalen Menge von Chlornatrium gemischt und das Ganze mit dem fünffachen Gewicht Wasser längere Zeit im Sieden unterhalten, wodurch in Folge der Doppelzersetzung arsenigs. und arsens. Natron in Lösung gehen, während das salzs. Rosanilin sich als geschmolzene Schicht abscheidet. Aus der nach dem Erkalten getrennten Mutterlauge wird ein etwaiger Rückhalt von Farbstoff durch Zusatz von Chlornatrium (oder nach E. Kopp (5) durch salpeters. Natron) gefällt, mit dem zuerst erhaltenen vereinigt und mit

(1) Instit. 1864, 343. — (2) Jahresber. f. 1863, 416. — (3) Jahresber. f. 1860, 721. — Ein Verfahren, Anilinroth durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von Arsensäure mit Anilin in geschlossenen Gefäfsen darzustellen, wurde D. Dawson in England patentirt (Chem. News IX, 271). — (4) Aus Jacobsen's chem.-techn. Repertorium, II. Jahrg., 1. Semest., 14 in Dingl. pol. J. CLXXI, 78; Chem. Centr. 1864, 1082; Bull. soc. chim. [2] II, 157. — (5) In der S. 817 angef. Abhandl.

Wasser wiederholt ausgekocht, um durch Abkühlung das krystallisirte Salz zu erhalten; die erste sehr unreine Abkochung wird jedoch am besten nochmals durch Chlornatrium gefällt. Die arsenhaltige Mutterlauge empfiehlt E. Kopp (1) mit etwas salpeters. Natron zur Trockne zu verdampfen, schwach zu glühen und die Lösung zur Krystallisation des arsens. Natrons zu verdunsten. — C. Sieberg (2) hat die Einzelnheiten der Darstellung von Anilinroth durch Einwirkung von Antimonsäure auf salzs. Anilin beschrieben.

Anilingrün. Usèbe (3) erhielt durch Einwirkung von unterschwefligs. Natron auf eine siedende saure, nach Lauth's Verfahren (4) dargestellte Lösung von Anilinblau und Abfiltriren vom ausgeschiedenen Schwefel einen grünen Anilinfarbstoff in Lösung. — Ein Ungenannter (5) hat über dieses in Frankreich patentirte Verfahren folgende speciellere Angaben gemacht. 150 Grm. schwefels. Rosanilin werden in 450 Grm. einer erkalteten Mischung von 3 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser gelöst und nach Zusatz von 225 Grm. rectificirtem Aldehyd im Sandbad erwärmt. Sobald ein Tropfen der Mischung schwach angesäuertes Wasser dunkelgrün färbt, trägt man dieselbe allmälig in 30 Liter kochendes

(1) Bull. soc. chim. [2] II, 158. — (2) Dingl. pol. J. CLXXI, 366; Chem. Centr. 1864, 1083; Bull. soc. chim. [2] II, 316. — (3) Aus l'Invention 1863 durch schweizerische polytechn. Zeitschr. IX, 77 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 78. — (4) Jahresber. f. 1861, 948. — (5) Aus Moniteur scientifique 1863, 362 in J. pr. Chem. XCII, 387; Dingl. pol. J. CLXXIII, 458; Chem. Centr. 1864, 1094; Chem. News IX, 217. — Nach einer späteren, gleichfalls anonymen und etwas abweichenden Angabe (aus polyt. Centralbl. 1865, 148 in Chem. Centr. 1865, 368 und hieraus in Chem. News XI, 294) ist die Lösung des Fuchsins in Schwefelsäure mit Aldehyd im Wasserbade so lange zu erhitzen, bis ein Tropfen der Mischung schwefelsäurehaltiges Wasser beim Daraufblasen *rein blau* färbt. Aus der, wie oben angegeben, durch die Einwirkung von unterschwefligs. Natron erhaltenen und filtrirten grünen Lösung soll sich der Farbstoff nach 24stündiger Ruhe in fester Form abscheiden.

Anilingrün. Wasser ein, setzt sogleich 450 Grm. unterschwefligs. Natron, in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, zu, unterhält einige Augenblicke im Sieden und filtrirt. — E. Lucius (1) giefst die aus 1 Th. schwefels. Rosanilin durch die Einwirkung von Aldehyd erhaltene grünlichblaue Flüssigkeit in 300 bis 500 Th. gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, erhitzt unter allmäligem Zusatz von 10 bis 20 Th. wässeriger schwefliger Säure auf 100°, filtrirt den ausgeschiedenen blauen Farbstoff ab und fällt aus dem durch kohlens. Natron neutralisirten Filtrat den grünen Farbstoff durch Kochsalz. Zum Färben wird 1 Th. des mit Wasser gewaschenen und in gelinder Wärme getrockneten Niederschlags mit 20 Th. Wasser zerrieben, durch Zusatz von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 50 bis 70 Th. Alkohol gelöst und mit schwefelsäurehaltigem Wasser verdünnt. — Ein ähnliches Verfahren (nach welchem statt des unterschwefligs. Natrons Schwefelammonium angewandt wird) hat auch H. Hirzel (2) beschrieben.

Anilinblau. Nach J. A. Schlumberger (3) erhält man einen (auch bei Lampenlicht) rein hellblauen Farbstoff, indem man eine Mischung von 1 Th. salzs. Rosanilin mit 3 Th. Anilin, $1^1/_2$ Th. Essigsäure und so viel kohlens. oder caustischem Natron, als zur Sättigung von sämmtlicher Salz- und Essigsäure erfordert wird, anhaltend auf 180 bis 210° erhitzt, das Product zur Extraction von violettem Farbstoff mit Salzsäure auskocht und das abgeschiedene Blau sorgfältig auswascht. Dieses von Girard und de Laire's Methode (4) kaum abweichende Verfahren wurde in England patentirt. — W. Clark (5) stellt blauen Farbstoff

(1) Aus Practical Mechanic's Journal 1864, Sept. 157 in Dingl. pol. J. CLXXIV, 59; Chem. Centr. 1864, 1095. — (2) Aus Deutsche Industriezeitung 1864, 307 in Chem. Centr. 1864, 1095. — (3) Aus London Journal of arts 1864, April, 216 in Dingl. pol. J. CLXXII, 307; Chem. News IX, 271. — (4) Jahresber. f. 1862, 696. — (5) Chem. News IX, 82.

dar durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile von krystallisirtem Toluidin und Magentaroth bis auf 180° und Ausziehen des überschüssigen Toluidins mit verdünnter Salzsäure. Auch dieses Verfahren wurde, eben so wie ein nicht näher beschriebenes von H. Caro und J. Dale (1), in England patentirt.

Anilinviolett.

Zur Darstellung von Anilinviolett erhitzt A. W. Hofmann (2) 1 Th. Rosanilin mit 2 Th. Aethyljodür (oder entsprechenden Mengen anderer Jodüre und Bromüre von Alkoholradicalen) und ungefähr 2 Th. starken Holzgeist oder Alkohol mehrere Stunden in einem verschlossenen Gefäfse. Das syrupartige Product kann zum Färben in starkem Alkohol oder Holzgeist gelöst werden; zweckmäfsiger wird es zur Wiedergewinnung des Jodes durch siedendes Alkali zersetzt und die gefällte Base nach dem Auswaschen in essigs. Wasser oder unter Zusatz von Salzsäure in Alkohol gelöst. Das Verfahren wurde für England patentirt.

Anilinschwarz.

Nach Mittheilungen, welch Lauth (3) und P. Bolley (4) über das im vorigen Jahresberichte S. 785 erwähnte Anilinschwarz gemacht haben, bestand das ursprüngliche, J. Lightfoot im Jahre 1863 in Frankreich patentirte Verfahren darin, eine mit Salmiak, Essigsäure und Stärkekleister versetzte Mischung von chlors. Kali (1 Th.),

(1) Chem. News IX, 272. — (2) Aus London Journal of arts 1864, März, 186 in Dingl. pol. J. CLXXII, 306. — (3) Bull. soc. chim. [2] II, 416; aus Moniteur scientifique 1865, Janvier in Chem. News XI, 65. — (4) Aus schweizerische polyt. Zeitschr. IX, 77 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 77; Chem. News IX, 289; — ferner aus schweizerische polyt. Zeitschr. IX, 106 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 481. — Neuere fast gleichlautende Berichte liegen vor von Käppelin (aus Annales du Génie civil, 1865, Avril, 237 in Dingl. pol. J. CLXXVI, 392; Chem. Centr. 1865, 725) und von Th. Schneider (aus Bulletin de la société industrielle de Mulhouse XXXV, 176 in Dingl. pol. J. CLXXVI, 467). Nur die Formel des Patentes von Lightfoot giebt Käppelin abweichend (schwefels. Kupferoxyd statt Kupferchlorid).

Anilinschwarz.

Anilin (2 Th.), Salzsäure (2 Th.) und Kupferchloridlösung vom spec. Gew. 1,44 (2 Th.) auf die Gewebe aufzudrucken oder damit zu färben. Cordillot ersetzte das Kupferchlorid durch Ferridcyanammonium. Lauth wendet statt desselben jetzt frisch gefälltes Schwefelkupfer (1) an, welches durch die Einwirkung der Chlorsäure in lösliches schwefels. Kupferoxyd übergeht und während dieses Oxydationsprocesses auch die Oxydation des Anilins einleitet, ohne auf die Faser (oder bei dem Bedrucken auf die Walzen und andere metallische Theile der Presse) nachtheilig einzuwirken. Der Farbstoff bildet sich demnach erst auf der Faser und haftet in Folge davon sehr innig an derselben. Er ist tief schwarz und sammtglänzend, völlig unlöslich in Wasser, kochenden alkalischen Laugen, Seifenlösung und Säuren; letztere verwandeln ihn in Grün, Alkalien stellen aber das Schwarz wieder her. Chlorkalk und saures chroms. Kali geben ihm in verdünnter Lösung ein satteres Ansehen, concentrirte Lösungen derselben bleichen ihn mehr oder weniger; auf den durch Chlorkalk entfärbten Stoffen erscheint aber die Farbe nach längerer Zeit fast mit der ursprünglichen Intensität wieder.

Anilinfarbstoffe im Allgemeinen.

V. Kletzinsky (2) hat Seine Erfahrungen über die Ausbeute an Anilinfarbstoffen mitgetheilt. Aus 100 Th. Anilin und 200 Th. Arsensäure ($AsO_5, 3HO$) erhielt Er 50 Th. krystallisirtes reines Anilinroth; 100 Th. Anilin und 100 Th. Anilinroth ergaben 100 Th. reines Anilinblau, die Menge des in der sauren Mutterlauge gelösten Violetts wurde nicht bestimmt.

Nach J. W. Young (3) entzieht Stärke die Anilinfarbstoffe ihrer wässerigen Lösung in der Kälte leicht und

(1) Dasselbe wird aus einer auf 75° erhitzten Lösung von schwefels. Kupferoxyd durch eine kalt bereitete Lösung von Schwefel in Natronlauge gefällt. — (2) Aus Jahresber. der Wiedner Oberrealschule 1864 in Dingl. pol. J. CLXXIII, 472. — (3) Chem. News IX, 38; Dingl. pol. J. CLXXI, 78; Chem. Centr. 1864, 591.

vollständig und giebt dieselben zum gröfsten Theil an Alkohol wieder ab.

Zur Werthbestimmung käuflicher Anilinfarben empfiehlt H. Schiff (1) die Beobachtung des Absorptionsspectrums der verschieden verdünnten Lösung. Mit Anilinfarben gefärbte Gewebe und Gespinnste lassen sich nach J. J. Pohl (2) durch ihr Verhalten zu concentrirter und verdünnterer Salzsäure erkennen und unterscheiden. Die einzelnen Reactionen hat Pohl in einer Tabelle zusammengestellt, auf die wir verweisen müssen. Ausführlichere Darlegungen der jetzt in Bezug auf die Gewinnung von Nitrobenzol und -toluol, von Anilin und Toluidin und den s. g. Anilinfarbstoffen bekannten Thatsachen, und der in Bezug auf die Zusammensetzung der letzteren ausgesprochenen Ansichten gaben E. Kopp (3) und R. Arendt (4); einige Anwendungen der Anilinfarbstoffe besprach E. Jacobsen (5).

Pseudo-anilinfarben.

E. Jacobsen (6) fand ferner ein flüssiges s. g. Anilingelb des Handels aus einer weingeistigen, durch Safran orangeroth gefärbten Lösung von Pikrinsäure; s. g. Anilingrün aus einer weingeistigen Lösung von Pikrinsäure und Anilinblau bestehend.

Mineralfarben. Chromgrün.

E. Kopp (7) hat das chroms. Kali-Ammoniak (8) zur Anwendung in der Photographie und Kattundruckerei

(1) Aus Dessen Schrift : Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate, Berlin 1864, in Dingl. pol. J. CLXXI, 399. — (2) Zeitschr. anal. Chem. III, 505; Dingl. pol. J. CLXXIII, 211; Chem. Centr. 1864, 1100. — (3) Bull. soc. chim. [2] I, 205; II, 151; III, 148. — (4) Chem. Centr. 1864, 1074, 1089. — (5) Aus Jacobsen's chem.-techn. Repertorium 1864, 1. Semest., 17 in Dingl. pol. J. CLXXIV, 405. — (6) Aus derselben Quelle 1864, 1. Semest., 16 in Dingl. pol. J. CLXXI, 155; Chem. Centr. 1864, 1007. — (7) Chem. News IX, 296; X, 28; XI, 16; aus polyt. Centralbl. 1865, 187 in Chem. Centr. 1865, 383; aus deutsche Industriezeitung 1865, Nr. 25 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 249. — (8) Jahresber. f. 1854, 351; vgl. auch diesen Bericht S. 282.

empfohlen. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes fällt unterschwefligs. Natron bei anhaltendem Sieden Chromsuperoxyd (vgl. S. 232); bei Gegenwart alkalischer Salze, deren Säuren unlösliche Verbindungen mit Chromoxyd bilden (wie phosphors. Natron), entstehen dagegen schön grün gefärbte Niederschläge von Chromoxydsalzen. Diese Farben sind beständig, lassen sich aber nicht mit Stärke verdicken.

Shipton (1) fand eine aus der Kestner'schen Fabrik stammende Probe von s. g. Guignet's Grün (2) aus bors. Chromoxyd bestehend und im Mittel Cr_2O_3 76,47; BO_3 12,10; HO 11,43 pC. enthaltend, welche Zusammensetzung der Formel $3 Cr_2O_3, BO_3 + 4 HO$ entspricht. In deutschen Proben fand Derselbe reichliche Mengen von chroms. Baryt.

Mangans. Baryt.

Mangans. Baryt erhält Rosenstiehl (3) durch schwaches Glühen einer innigen vorher befeuchteten Mischung von 3 bis 4 Th. Baryt, 2 Th. salpeters. Baryt und 0,5 Th. Mangansuperoxyd, und Auswaschen der erkalteten gepulverten Masse mit wenig kochendem, dann mit kaltem Wasser. Die Verbindung hat die Formel $3 BaO, 2 MnO_3$; sie bildet ein smaragdgrünes, unter dem Mikroscop sechsseitige Tafeln zeigendes Pulver, ist im feuchten Zustande an der Luft leicht zersetzbar, im trockenen beständig und läfst sich mit Leim auf chlorfreiem Papier, sowie mit Eiweifs auf Geweben fixiren. Durch Säuren wird sie sogleich zersetzt.

Musivgold.

Zinnsulfid läfst sich nach V. Kletzinsky (4) zweckmäfsig in der Weise darstellen, dafs man eine zum Sieden erhitzte Lösung von 4 Th. krystallisirtem Zinnchlorür in

(1) Aus Wagner's techn. Jahresber. f. 1863, 374 in Dingl. pol. J. CLXXII, 315. — (2) Jahresber. f. 1859, 761. — (3) J. pharm. [3] XLVI, 344; Dingl. pol. J. CLXXVII, 409. — (4) Aus Jahresbericht der Wiedner Oberrealschule 1864 in Dingl. pol. J. CLXXIV, 245; Chem. News XI, 300.

Musivgold.

20 Th. Wasser, welchem vorher 1 Th. concentrirter Schwefelsäure oder 2 Th. Salzsäure zugesetzt wurden, mit schwefliger Säure sättigt. Das nach der Gleichung $3\,SnCl + SO_3, HO + 5\,SO_2 + 2\,HO = SnS_2 + 2(SnO_2, 2\,SO_3) + 3\,HCl$ gefällte amorphe Product geht, nach dem Auswaschen und Trocknen, durch Sublimation in ausgezeichnet schönes Musivgold über.

E. Moride (1) beschrieb ein Verfahren zum Sichtbarmachen erloschener (eisenhaltiger) Schrift auf Pergament; F. Vorwerk (2) die Erkennung gefälschter Schriftzüge (Unterscheidung verschiedener Tinten.)

Eine Zusammenstellung der giftigen und nichtgiftigen Farben hat A. Leich (3) gegeben.

(1) Compt. rend. LVIII, 867; J. pr. Chem. XCI, 446; Dingl. pol. J. CLXXII, 390. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXI, 185. — (3) Arch. Pharm. [2] CXX, 1.

Mineralogie.

Allgemeines. Optische Eigenschaften der Krystalle.

A. Breithaupt (1) theilt als Hauptresultat Seiner Untersuchungen über das optische Verhalten von Krystallen mit, dafs der Grossülar-Granat aus Sibirien in einer quadratischen Axe, ähnlich wie der Hessonit und Almandin, optisch einaxig sei. Die Mangangranate sind optisch isotrop. Im quadratischen System sind alle durchsichtigen Mineralien (mit Ausnahme des optisch-einaxigen Matlockits) optisch-zweiaxig; so namentlich Phosgenit, Scheelit, Wulfenit (Molybdänbleispath), Hyazinth-Zirkon, Mellit, Mejonit. Dasselbe gilt für die dem hexagonalen System angehörenden Mineralien : Chalkophyllit (Kupferglimmer), Dioptas, Kalkspath, Zinkspath, Apatit, Nephelin, Quarz, Beryll, Phenakit, Rothzinkerz, Greenockit und Mimetesit.

Einflufs des Glühens auf das spec. Gew. verschiedener Mineralien.

T. L. Phipson (2) folgert aus einigen mit Kalkgranat vom Vesuv angestellten Versuchen, dafs die Dichte dieses Minerals bei viertelstündigem Rothglühen von 3,35 auf 2,98 sich verringere, nach einigen Wochen aber wieder auf die ursprüngliche Zahl zurückgehe. A. H. Church (3)

(1) Pogg. Ann. CXXI, 328; Sill. Am. J. [3] XXXVIII, 426. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 240; Chem. News IX, 270. — (3) Chem. Soc. J. [2] II, 386, 415; im Ausz. Chem. News X, 234; Chem. Centr. 1865, 432.

zeigt, dafs diese Angaben auf einem Irrthum beruhen, und dafs Idokras, Granat, Olivin, Beryll, Chrysoberyll und Topas, wie diefs Magnus schon für den Idokras dargethan hat, erst dann ein (bleibendes) geringeres spec. Gew. annehmen, wenn sie bis zur wirklichen Schmelzung erhitzt werden. (Vgl. auch S. 833).

Künstliche Nachbildung von Mineralien.

De Marigny (1) hat Versuche über künstliche Nachbildung von Mineralien mitgetheilt. Krystallisirten Bleiglanz erhielt Er durch heftiges Erhitzen von metallischem Blei (300 Th.) mit Schwefelkies (60 Th.) und Stärkmehl (5 bis 6 Th.); ferner durch Zusammenschmelzen von Bleiglätte mit theilweise geröstetem Schwefelkies. Bei langsamem Erkalten war das Product grofskrystallinisch, bei rascher Abkühlung feinkörnig. Krystallisirtes Buntkupfererz stellte Derselbe durch Schmelzen einer Mischung von 20 Th. Schwefelkies, 45 Th. Kupferspähnen und 20 Th. Schwefel dar. De Marigny hält nach diesen Resultaten die Folgerung für berechtigt, dafs der natürliche Bleiglanz durch die Einwirkung von aus dem Erdinnern aufsteigenden Bleidämpfen auf bereits vorhandenen Schwefelkies entstanden ist und dafs auch andere Schwefelmetalle in derselben Weise gebildet wurden. — Bezüglich der künstlichen Bildung des Gay-Lussits vgl. S. 190; des Enstatits S. 212; des Brookits, Anatases und Rutils S. 213; des Titanits, Greenockits und Perowskits S. 216.

Metalle. Gold.

A. Terreil (2) analysirte zwei Proben von gediegenem Gold aus Siam; A. in Schuppen aus den Bächen von Pachim, nordöstlich von Bangkok; B. in Körnern, von Bantaphan, Halbinsel Malacca :

	Gold	Silber	Kupfer	Eisen	Kieselerde	Summe
A.	88,57	6,45	1,42	Spur	8,33	97,77
B.	90,89	8,98	Spur	Spur	—	99,87.

(1) Compt. rend. LVIII, 967; Bull. soc. chim. [2] II, 194; Chem. Centr. 1864, 1024. — (2) Compt. rend. LIX, 1047; Bull. soc. chim. [2] III, 28.

Amalgam.

Das schon im Jahresbericht für 1862, 707 erwähnte, bis jetzt nur in den Silberminen von Resilla (Copiapo) aufgefundene Silberamalgam Ag_6Hg_5, kommt nach Domeyko (1) auch krystallisirt vor. Es hat die Form des octaëdrischen Gediegen-Silbers, ist leicht hämmerbar und enthält :

Silber	Quecksilber	Summe
65,1	34,9	100.

Wismuthsilber.

Für das in den Gruben von San Antonio (Copiapo) vorkommende, in einem grünlichgrauen porphyrartigen Gestein eingesprengte Wismuthsilber fand Domeyko (2) die der Formel Ag_6Bi entsprechende Zusammensetzung (3) :

Silber	Wismuth	Summe
84,7	15,3	100.

Antimonsilber.

C. Rammelsberg (4) fand für das Antimonsilber von der Grube Gnade Gottes bei Andreasberg, in dem das spec. Gew. 9,729 bis 9,851 zeigenden Theil eines gröſseren Krystalls, die der Formel Ag_3Sb entsprechende Zusammensetzung; der andere Theil von dem spec. Gew. 9,851 ergab einen der Formel $Ag_{10}Sb_3$ oder Ag_7Sb_2 sich nähernden Silbergehalt. Feinkörniges, in Kalkspath eingewachsenes Antimonsilber aus der Grube Wenzel bei Wolfach (spec. Gew. 10,027) führte zu der Formel Ag_6Sb.

Kupfer.

J. B. Townsend (5) theilt mit, daſs eine 1857 in einer Grube in Minnesota gefundene Masse von gediegenem Kupfer (über 90 pC. reines Metall enthaltend) bei einer Länge von 45 Fuſs, einer Breite von etwa 22 Fuſs und einer theilweisen Dicke von 8 Fuſs etwa 420 Tonnen wog.

(1) Ann. min. [6] V, 453; im Ausz. Compt. rend. LVIII, 556; Bull. soc. chim. [2] I, 458; J. pr. Chem. XCIV, 192; Chem. Centr. 1864, 733. — (2) Ebendas. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1863, 794. — (4) Aus der Zeitschr. der deutsch. geolog. Gesellsch. XVI, 618 in Jahrb. Min. 1865, 476. — (5) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 431.

— F. Wibel (1) bespricht den Zusammenhang in dem Vorkommen von Gediegen-Kupfer und Rothkupfererz und ist der Ansicht, dafs beide in den meisten Fällen durch die reducirende Thätigkeit des Eisenoxyduls aus den ursprünglichen Kupferoxydsalzen gebildet seien.

Sulfuride und Selenide. Zinnober.

Fr. Dewalque (2) fand in einem gemengten Zinkerz von Santander (Spanien) neben Galmei, Blende und Bleiglanz auch Zinnober.

Bleiglanz

Dichter, im Galmei von Wiesloch in Knollen vorkommender Bleiglanz ergab bei Seidel's von Fr. Sandberger (3) mitgetheilten Analyse :

Pb	S	Sb	As	Summe
81,87	13,61	2,80	0,90	99,68.

Dufrenoysit, Skleroklas und Jordanit.

G. v. Rath (4) hat den Dufrenoysit des Binnenthals (5) von Neuem bezüglich seiner Form und Zusammensetzung untersucht und nachgewiesen, dafs mit demselben zwei verschiedene rhombische Schwefelverbindungen (Skleroklas und Jordanit) vorkommen. Die Dufrenoysit-Krystalle sind dicke, zuweilen 1 Zoll lange, dem rhombischen System angehörende rectanguläre Tafeln mit mehreren Längs-, vielen Querprismen und untergeordneten Flächen der Octaëder und des verticalen Prisma's. Spec. Gew. 5,561. Die von Berendes ausgeführte Analyse entspricht der schon von Damour für die derbe Masse aufgestellten Formel 2 PbS, AsS_3.

	S	Ag	Fe	Pb	As	Summe
gef.	23,27	0,05	0,30	58,62	21,76	99,00
ber.	22,10	—	—	57,18	20,72	100,00.

Der in kleinen nadelförmigen, durch Längsstreifung ausgezeichneten Prismen erscheinende Skleroklas (Heufser's(6)

(1) Aus den chem.-geolog. Untersuchungen über Bildung und Vorkommen von Gediegen-Kupfer und Rothkupfererz, Hamburg 1864 in Jahrb. Min. 1864, 855. — (2) Instit. 1864, 372. — (3) Jahrb. Min. 1864, 222. — (4) Pogg. Ann. CXXII, 371; im Ausz. Jahrb. Min. 1864, 710; Chem. Centr. 1864, 1114. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1855, 918; f. 1856, 835. — (6) Jahresber. f. 1856, 837.

Binnit) entspricht nach der Analyse von Uhrlaub (1) der Formel PbS, AsS_3. Der ebenfalls rhombische Jordanit ist nicht analysirt.

Kobaltfahlerz.

Fr. Sandberger (2) fand in mehreren Fahlerzen des Schwarzwalds (wie Breithaupt in denen aus Thüringen) Kobalt als Vertreter von Kupfer und Eisen.

Magnetkies.

Rammelsberg (3) hat Magnetkies von verschiedenen Fundorten in der Weise analysirt, daſs Er den Gehalt an Eisen und den Gewichtsverlust bestimmte, welchen das Mineral bei der Reduction zu Einfach-Schwefeleisen (durch Glühen im Wasserstoffstrom) erfährt. Die Discussion der von Ihm und von anderen Forschern erhaltenen Resultate, welche jedoch insofern einige Unsicherheit lassen, als der ausgetriebene Schwefel fast in allen Fällen mehr oder weniger von dem für Magnetkies (Fe_nS_{n+1}) berechneten Schwefelüberschuſs abweicht, führt Rammelsberg zu dem Schluſs, daſs die Zusammensetzung der verschiedenen Varietäten dieses Minerals sich zwar durch die angegebene allgemeine Formel, in welcher n = 5, 6, 7, 8, 9 und 10 zu setzen ist, ausdrücken läſst, daſs jedoch die reinsten Varietäten der Berzelius'schen Formel Fe_7S_8 oder der wahrscheinlicheren Fe_8S_9 entsprechen (4).

Nicolas, Herzog von Leuchtenberg (5) fand bei der Analyse des Magnetkieses von Bodenmais die nachstehenden Zahlen, in welchen der Eisengehalt etwas höher ist, als die Formel Fe_7S_8 verlangt :

	A. [1]	B. [2]		C. [3]	Fe_7S_8
Eisen	61,18	60,99	61,34	61,48	60,5
Schwefel	—	38,21	39,55	38,68	39,5
		99,20	100,69	100,11	100,0.

[1]) Durch Glühen. [2]) Durch Schmelzen mit kohlens. Natron und Salpeter. [3]) Durch Auflösung und Fällung.

(1) Jahresber. f. 1856, 838. — (2) Jahrb. Min. 1864, 228. — (3) In der S. 262 angef. Abhandl. — (4) Ueber die künstliche Bildung des Magnetkieses und anderer Schwefelungsstufen des Eisens vgl. Jahresber. f. 1862, 194 und S. 262 dieses Berichtes. — (5) N. Petersb. Acad. Bull. VII, 403.

Schwefelkies.

J. Pattinson (1) analysirte die nachstehenden, am Tyne zur Schwefelsäurefabrikation (in einer Menge von etwa 70000 Tons jährlich) verwendeten Schwefelkiese. I. und II. von Huelva in Spanien und Algarve in Portugal; III. aus der Grube Rocheux, Theux bei Spa; IV. aus Westphalen; V. von der Insel Ytteröe in der Bay von Drontheim, Norwegen; VI. aus den Wicklow-Gruben, Irland; VII. Coalbrasses (kohlehaltige Schwefelkiese) aus der Walker-Kohlengrube, Cornwall :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Schwefel	44,60	49,30	45,01	45,60	44,50	44,20	38,10
Eisen	38,70	41,41	39,68	38,52	39,22	40,52	34,44
Kupfer	3,80	5,81	—	—	1,80	0,90	Spur
Blei	0,58	0,66	0,37	0,64	—	1,50	—
Zink	0,30	Spur	1,80	6,00	1,18	3,51	—
Thallium	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—	—
Kalk	0,14	0,14	0,25	0,11	2,10	0,24	4,96
Magnesia	Spur	Spur	—	—	0,01	—	0,33
Kohlensäure	—	—	—	—	1,65	—	5,11
Arsenik	0,26	0,31	Spur	Spur	—	0,33	Spur
Sauerstoff	0,23	0,25	0,32	0,37	0,45	0,25	0,31
Kohle (u. Verlust)	—	—	—	—	—	—	14,45
Gangart	11,10	2,00	12,23	8,70	9,08	8,80	1,40
Feuchtigkeit	0,17	0,05	0,25	0,36	0,17	0,90	0,90
	99,88	99,98	99,91	100,80	100,16	100,84	100,00

Tannenit.

Ein in den Gruben von Cerro Blanco (Copiapo) vorkommendes, den Kupferkies in langen zinnweifsen Nadeln durchsetzendes Wismuthkupfersulfür fand Domeyko (2) übereinstimmend mit dem von Schneider (3) beschriebenen Tannenit. Die Analyse ergab nachstehende, der Formel $Cu_2S + BiS_3$ entsprechende Zusammensetzung :

Wismuth	Kupfer	Eisen	Schwefel	Summe
52,7	20,6	4,1	22,4	99,8

Eukairit.

Ein dem Eukairit nahestehendes Silberkupferselenür findet sich nach Domeyko (4) nicht selten in den nördlich von Tresfuntas in der Wüste Atacama liegenden Gruben von Flamenco.

(1) Rep. 33 Br. Assoc., Notices and Abstracts, 49. — (2) In der S. 826 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1858, 785. — (4) In der S. 826 angef. Abhandl.

Wasserfreie Oxyde. Quarz.

A. Breithaupt (1) theilt mit, dafs Er schon vor Salm-Horstmar (2) an dem Quarz von Euba bei Chemnitz in Sachsen die geringere Härte (8 bis 8,5, wenn die Härte des Zinnwalder Rauchquarzes = 9), das niedrigere spec. Gew. (2,578 bis 2,632), sowie die optische Zweiaxigkeit beobachtet habe. Auch ist der Quarz von Euba, dem sich auch der sogenannte Sternquarz anreiht, leichter verwitterbar als andere Quarze. — B. Silliman jr. (3) beschreibt eine bei Laidlaw's Hill, Neu-Schottland, sich findende, unter dem Namen Fafs-Quarz (barrel-quartz) in Amerika bekannte Ablagerung von goldführendem Quarzfels. — Fr. Scharff (4) hat Ausführliches über den Zwillingsbau des Quarzes veröffentlicht.

Wiserin.

D. F. Wiser hat den am St. Gotthard vorkommenden vermeintlichen Zirkon als neue, nach ihrem Löthrohrverhalten wesentlich aus Kieselsäure und Titansäure bestehende Mineralspecies erkannt, und A. Kenngott (5), welcher darüber Mittheilung machte, dieselbe mit dem Namen Wiserin belegt. Der Wiserin findet sich an der Fibia südwestlich vom Hospiz des St. Gotthard auf einem feldspathreichen granitischen Gestein mit Adular und auf demselben, begleitet von Eisenglanz, Rutil und Muskovit, bisweilen Eisenglanz als Einschlufs enthaltend. Die glasartig glänzenden und gut ausgebildeten Krystalle gehören dem quadratischen System an und zeigen die Combination $\infty P . P$; G. vom Rath (6) fand an denselben die Neigung von P : P in den Endkanten = 124° 30′; in den Seitenkanten = 82° 24′, entsprechend dem Axenverhältnifs a : c = Nebenaxen : Hauptaxe = 1 : 0,5261 = 1,9008 : 1. Die Krystalle sind spaltbar parallel ∞P, durchsichtig bis durchscheinend und von wein- bis honiggelber Farbe; die

(1) Pogg. Ann. CXXI, 326; Jahrb. Min. 1864, 480. — (2) Jahresber. f. 1863, 801. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 104. — (4) Jahrb. Min. 1864, 530. — (5) Jahrb. Min. 1864, 454. — (6) Jahrb. Min. 1864, 690; Pogg. Ann. CXXIII, 187.

Härte ist auf den Prismenflächen (diese sind horizontal gestreift) = 5,0; auf den Pyramidenflächen = 6,5. Ein zweites Vorkommen des Wiserins wurde im Binnenthale in Oberwallis auf glimmerreichem Gneifs beobachtet, woselbst er von Magneteisen, Pyrit, Chlorit, Adular und Bergkrystall begleitet, zuweilen auch dem Gestein eingewachsen auftritt. Die Krystalle dieses Fundortes sind honiggelb, durchsichtig, mit stark glänzenden Prismenflächen und horizontal gestreiften, zuweilen rauhen Pyramidenflächen; zum Theil zeigen sie vorwiegend die Combination $\infty P \infty . P$ mit untergeordneten spitzeren und einer octogonalen Pyramide, zum Theil sind sie stumpfpyramidal, dick linsenförmig und zeigen die Combination $^1/_2 P . P . 2P . \infty P . \infty P \infty . m P \infty$, mit scheinbar convexen Flächen. Eine quantitative Analyse des Wiserins ist bis jetzt nicht ausgeführt; vom Rath vermuthet, dafs derselbe auch Zirkonerde enthält und betrachtet ihn als isomorph mit Zirkon, Rutil und den übrigen Gliedern derselben Reihe.

Wiserin.

In dem an der Ostküste von Siam in der Provinz Chantabun vorkommenden Korund (orientalischen Smaragd) fand A. Terreil (1):

Korund.

Thonerde	Eisenoxydul	Kieselerde	Summe
96,19	4,10	Spur	100,29.

Das Mineral ist im auffallenden Licht dunkelbouteillengrün, im durchfallenden schön blauviolett; Bruch blätterig; spec. Gew. = 3,933 bei 15°.

Nach A. E. Nordenskjöld (2) findet sich bei Rajamäki unweit des Dorfs Torro (Finnland) ein dem Titaneisen oder Ilmenit ähnliches, aber neben Titansäure auch Unterniobsäure enthaltendes Mineral.

Titaneisen.

G. Rose (3) hat, veranlafst durch ein Vorkommen

Braunit, Hausmannit.

(1) In der S. 825 angef. Abhandl. — (2) Pogg. Ann. CXXII, 615. — (3) Pogg. Ann. CXXI, 318; im Ausz. Jahrb. Min. 1864, 858; Chem. Centr. 1864, 806; N. Arch. ph. nat. XX, 182; Bull. soc. chim. [2] II, 444; Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 118.

Braunit, Hausmannit.

von Hausmannit in bestimmbaren, in körnigem Kalkstein eingewachsenen Krystallen bei Filipstadt in Wermland (Schweden), Betrachtungen angestellt über die chemische Zusammensetzung des Braunits und Hausmannits, sowie über die Isomorphie des Mangansuperoxyds mit der Kieselsäure. Er entscheidet sich, wie früher Berthier und Hermann, für die Annahme, dafs Braunit und Hausmannit (die beide in einer von der des natürlichen Eisenoxyds und Eisenoxyduls verschiedenen Form krystallisiren) als Verbindungen von Manganoxydul mit Mangansuperoxyd von den Formeln MnO, MnO_2 und $2 MnO, MnO_2$ zu betrachten seien. Während der Braunit und Hausmannit von Ihlefeld und Elgersburg Baryt enthalten, findet sich in dem (von Damour analysirten und von Beudant als Marcelin bezeichneten) Braunit von St. Marcel in Piemont etwa 10 pC. gelatinirende Kieselsäure, von welcher Rose annimmt, dafs sie, als isomorph mit dem Mangansuperoxyd, dieses in dem Braunit vertrete. Mit Weglassung der in dem Marcelin nur in geringer Menge vorhandenen Basen ergeben sich dann die Formeln :

Braunit; spec. Gew. 4,818	Marcelin; spec. Gew. 4,752
$MnO(BaO), MnO_2$	$MnO, MnO_2(SiO_2)$.

Pyrochroït.

L. J. Igelström (1) hat ein als Brucit mit vorwaltendem Manganoxydul zu betrachtendes, in der Eisen- und Braunsteingrube Pajsberg im Filipstadter Bergrevier in Schweden vorkommendes Mineral Pyrochroït genannt. Dasselbe bildet weifse perlmutterglänzende Adern im magnetischen Eisenerz. Es ist blätterig, von der Härte des Brucits, verwittert an der Luft, wird bronzefarbig, dann schwarz, beim Erhitzen spahngrün, schmutziggrün und zuletzt, unter Wasserverlust, braunschwarz. Die Analyse ergab :

(1) Pogg. Ann. CXXII, 181; Chem. Centr. 1865, 68; Jahrb. Min. 1865, 83; Bull. soc. chim. [2] II, 445.

MnO	MgO	CaO	FeO	HO	CO_2
76,400	3,140	1,270	0,006	15,350	3,834

*) Aus dem Verlust bestimmt.

Polianit.

Polianit findet sich, nach Pisani (1), in Cornwall in stahlgrauen Massen von der Härte 7 und dem spec. Gew. 4,826. Er löst sich unter Chlorentwickelung fast völlig in Salzsäure und liefert wie reines Mangansuperoxyd 12 pC. Sauerstoff.

Wasserhaltige Oxyde. Diaspor.

G. vom Rath (2) hat eine neue Zeichnung der schon von Marignac (3) bestimmten Krystallform des Diaspors von Campolungo mitgetheilt.

Stiblit.

C. U. Shepard (4) hat Mittheilungen gemacht über das Vorkommen verschiedener Antimonerze (Stiblit, Senarmontit und Kermesit) in den Gruben von South Ham C. E., Nordamerika.

Wasserfreie Silicate mit Basen RO. Zirkon.

A. Damour (5) hat Untersuchungen angestellt, um sich zu vergewissern, ob das zwischen 4,04 und 4,67 schwankende spec. Gew. verschiedener Zirkone von einer Verschiedenheit der Zusammensetzung oder vom Molecularzustand abhängig ist. Es zeigte sich, dafs die Zusammensetzung ohne Einflufs ist, sofern zwei Zirkone, von denen der eine das spec. Gew. 4,183, der andere das spec. Gew. 4,667 besafs, bei der Analyse übereinstimmend der Formel ZrO_2, SiO_2 entsprachen. In dunkler Rothglühhitze erleiden die Zirkone keine Veränderung, weder im Gewicht, noch in der Dichte; erhitzt man sie aber zum Hellrothglühen, so erhöht sich (wie diefs schon Henneberg (6) nachwies) die Dichte um $^1/_{12}$ bis $^1/_{16}$, ohne wesentliche Aenderung des Gewichts. Schmilzt man dieselben vor dem Sauerstoffgas-Gebläse, so ändert sich das

(1) Compt. rend. LIX, 912; J. pr. Chem. XCIV, 504. — (2) Pogg. Ann. CXXII, 400; im Ausz. Jahrb. Min. 1864, 852. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1168. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 405; Chem. Centr. 1864, 1054. — (5) Compt. rend. LVIII, 154; Instit. 1864, 17; Bull. soc. chim. [2] II, 44; Phil. Mag. [4] XXVIII, 235. — (6) Berzelius' Jahresber. XXVII, 245.

Zirkon. durch Rothglühen erhöhte spec. Gew. entweder nicht merklich (wie bei dem Zirkon von Ceylon), oder es wird geringer (wie bei dem Zirkon von Espailly). Eine Vergleichung des Brechungsindex für die rothen Strahlen ergab bei Zirkon von Ceylon von verschiedener Dichte das Resultat, daſs der Index mit der Dichte sich erhöht oder erniedrigt:

	Spec. Gew. = 4,686 (Senarmont)	Spec. Gew. = 4,210 (Descloiseaux)
Gewöhnlicher Strahl	ω = 1,92	ω = 1,85
Auſserordentlicher Strahl	ε = 1,97	ε = 1,86

Damour hält es hiernach für wahrscheinlich, daſs die Differenz in den physikalischen Eigenschaften verschiedener Zirkone von zwei allotropischen Zuständen der Zirkonerde ($\alpha\, ZrO_2$ und $\beta\, ZrO_2$) abhängig sei.

A. H. Church (1) bestätigt im Wesentlichen die Angaben Damour's über die Zunahme der Dichte des Zirkons durch Glühen. Der Zirkon phosphorescirt beim Erhitzen, wie der Gadolinit, und erst nach dem Eintreten dieser Erscheinung zeigt sich die stärkste Aenderung der Dichte, die indessen nicht constant eintritt, wie sich aus den nachstehenden Zahlen ergiebt:

	Fundort	Farbenänderung	Dichte: Vor dem Glühen	Dichte: Nach dem Glühen
I.	Zirkon vom Green River, N. Carolina	braun in weiſs	4,515	4,540
II.	Derselbe	„	4,667	4,667
III.	Zirkon von Espailly, Frankreich	morgenroth in farblos	4,863	4,863 (2)
IV.	Zirkon von Laurvig, Norwegen	haarbraun in farblos	4,658	4,707
V.	Zirkon von Fredriksvärn, Norwegen	„	4,489	4,683
VI.	Derselbe	„	4,395	4,488

(1) In der S. 824 angef. Abhandl. — (2) Auch Svanberg (Berzelius' Jahresber. XXVII, 245) fand, daſs die Zirkone von Espailly beim Glühen ihr spec. Gew. nicht ändern.

Malakon.

Ein in kleinen braunen quadratischen Krystallen bei Rosendal unweit Björkboda, zusammen mit Tantalit vorkommendes, von N. Nordenskjöld für Adelpholit (1) gehaltenes Mineral ist, nach A. E. Nordenskjöld (2), Malakon von nachstehender Zusammensetzung :

SiO_3	Zr_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SnO_2	HO	Summe
24,33	57,42	3,47	3,93	0,61	9,53	99,29.

Gadolinit.

V. v. Lang (3) fand, wie Nordenskjöld und Scheerer (4), durch Messung einiger dem brittischen Museum angehörenden Gadolinitkrystalle von Ytterby, dafs dieses Mineral dem rhombischen System angehört.

Gadolinit von Ytterby verliert, nach Versuchen von A. H. Church (5), beim Glühen etwas Wasser; es tritt dann plötzlich Phosphorescenz ein, der Bruch wird splitterig, die schwarze Farbe geht in ein helles Graugrün über und das spec. Gew. nimmt zu, wie diefs schon H. Rose gefunden hat.

	Vor dem Glühen	Nach gelindem Glühen, vor der Phosphorescenz	Nach starkem Glühen
Spec. Gew.	4,223	4,275	4,356

Nach mäfsigem Glühen (so dafs die Farbe bleibt und das Phosphoresciren nicht eintritt) ist der Gadolinit noch durch Säuren zersetzbar; nach dem Phosphoresciren wird er durch Säuren nicht mehr angegriffen.

Olivin.

Olivin aus dem Dolerit von Montarville (Canada) enthält nach der Analyse von T. S. Hunt (6) :

SiO_3	MgO	FeO	Summe
37,13	39,36	22,57	99,06.

Augit.

Der den Astrophyllit im norwegischen Zirkonsyenit begleitende Augit (natronreicher Aegyrin) bildet nach Scheerer (7) dunkellauchgrüne bis grünlichschwarze, in

(1) Jahresber. f. 1857, 684. — (2) Pogg. Ann. CXXII, 615. — (3) Phil. Mag. [4] XXVIII, 145. — (4) Jahresber. f. 1861, 988. — (5) In der S. 824 angef. Abhandl. — (6) Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 176. — (7) In der S. 841 angef. Abhandl.

der Richtung der Hauptaxe sehr verlängerte, von Prismenflächen ∞P und dem Flächenpaar ∞P∞ begrenzte, schilfartig gestreifte Krystalle. Die Analyse derselben (I. von Gutzkow, II. von Rube) ergab die nachstehende, nur im Titansäure-, Eisenoxydul- und -Oxydgehalt von den Analysen Rammelsberg's (1) und Pisani's (2) wesentlich abweichende Zusammensetzung :

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	HO	Summe
I.	50,13	1,22	1,40	28,38	1,90	1,45	1,40	1,20	12,04	1,07	100,19
II.	50,03	1,06	0,55	28,68	1,98	1,52	1,42	1,33	12,20	1,05	99,82

Augit aus dem Dolerit von Montarville (Canada) ergab nach der Analyse von T. S. Hunt (3) :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	NaO	Glühverlust	Summe
49,40	6,70	21,88	13,06	7,83	0,74	0,50	100,11.

Amphibol.

A. Michaelson (4) analysirte einige dem königl. Mineralien-Cabinet zu Stockholm entnommene Amphibole, um sich zu überzeugen, ob dieselben analog wie die von Rammelsberg (5) untersuchten zusammengesetzt seien. A. Tremolit von Fahlun : blaſsgrüne, halbdurchscheinende Prismen, eingewachsen in Talkschiefer; spec. Gew. 2,99. B. Hornblende von Långbanshytta : in körnigem Kalk eingewachsene, lichtbraune, kurze durchsichtige Prismen von dem spec. Gew. 3,09 und der Härte 5, dem Kokscharowit vom Baikalsee sehr ähnlich. C. Hornblende von Orijärfvi in Finnland : dunkelgrüne, an den Kanten durchsichtige Prismen von dem spec. Gew. 3,03; eingewachsen im Talkschiefer.

	Fluor	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	FeO	MnO	KO	NaO	HO*)
A.	0,35	57,32	1,09	24,70	13,61	—	1,18	0,85	—	—	0,20
B.	—	54,15	0,52	20,18	6,06	1,77	2,80	5,09	6,37	2,77	0,12
C.	—	55,01	1,69	23,85	13,60	0,56	3,46	0,51	0,38	0,48	1,02

*) Glühverlust.

(1) Jahresber. f. 1858, 695. — (2) Jahresber. f. 1863, 804. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 176. — (4) Aus Oefversigt af Akad. Förhandl. XX, 195 in J. pr. Chem. XCI, 222; Chem. Centr. 1864, 1069; Jahrb. Min. 1864, 712; Bull. soc. chim. [2] I, 96. — (5) Jahresber. f. 1858, 694.

Amphibol.

Die hieraus berechneten Formeln sind :

Tremolit von Fahlun . .	$CaO, SiO_3 + 3(MgO, SiO_3)$
Hornblende von Långbanshytta	$CaO, SiO_3 + 2\left(\begin{matrix}MgO\\MnO\end{matrix}\right\}, SiO_3\right)$
Hornblende von Orijärfvi .	$CaO, SiO_3 + 2(MgO, SiO_3)$.

Th. Scheerer (1) zeigt, unter Bezugnahme auf die unten mitgetheilte Analyse der Hornblende aus dem norwegischen Zirkonsyenit (von Fredriksvärn), dafs die vorstehenden analytischen Resultate von Michaelson, wenn man Thonerde und Eisenoxyd als electronegative Bestandtheile betrachtet, für den Tremolit von Fahlun und die Hornblende von Långbanshytta der Amphibolformel $RO, SiO_3 + 3RO, 2SiO_3$ entsprechen, während die der Hornblende von Orijärfvi (als einer Augitsubstanz mit Amphibolform) zu der Augitformel $3RO, 2SiO_3$ führen.

Hornblende von Fredriksvärn ergab, wie Scheerer (2) mittheilt, im Mittel dreier von Kovanko ausgeführter Analysen die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
37,34	12,66	10,24	9,02	0,75	11,48	10,35	2,11	4,18	1,85	99,98

Er berechnet hieraus, wie auch aus den von Rammelsberg (3) für die schwarze Hornblende von Brevig und Frederiksvärn gefundenen Zahlen die Amphibolformel $RO, SiO_3 + 3RO, 2SiO_3$ (4).

Tephroit

G. J. Brush (5) theilt die, theils von Ihm selbst, theils von P. Collier und A. Hague ausgeführte Analyse des schon von Descloizeaux und Damour (6) untersuchten Tephroits vom Stirling Hill in Sparta mit. A. dunkelaschgrau, spec. Gew. 4,1 (Brush); B. braun, spec. Gew. 2,97 (Collier); C. roth, spec. Gew. 2,87

(1) J. pr. Chem. XCII, 265. — (2) In der S. 841 angef. Abhandl.; auch J. pr. Chem. XCII, 268. — (3) Jahresber. f. 1858, 697. — (4) Vgl. auch Jahresber. f. 1858, 699 ff. — (5) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 66; J. pr. Chem. XCIV, 165; Chem. Centr. 1864, 328; Jahrb. Min. 1864, 360; Bull. soc. chim. [2] III, 428. — (6) Jahresber. f. 1862, 726.

(Hague). Alle drei Varietäten enthielten eingesprengtes Rothzinkerz, erstere auch Franklinit :

	SiO_2	MnO	FeO	MgO	CaO	ZnO	X*)	Summe
A.	30,19	65,59	1,09	1,38	1,04	0,27	0,37	99,93
B.	30,55	52,32	1,52	7,78	1,60	5,98	0,28	99,93
C.	31,78	47,62	0,23	14,08	0,54	4,77	0,35	99,27

*) Glühverlust.

Nach Abzug des dem Rothzinkerz angehörenden Zinkoxyds ergiebt sich hieraus die Formel 3(MnO, MgO), SiO_2.

Talk. (Seifenstein.)

Scott, Griffith und Haughton (1) analysirten einen in den nicht granitischen Gesteinen der Grafschaft Donegal vorkommenden und namentlich bei Gartan Abbey und Crohy Head in Antophyllit übergehenden derben Seifenstein A., so wie darin sich findende seideglänzende Krystalle B. :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
A.	60,24	1,12	1,48	Spur	—	35,14	0,41	0,07	1,00	99,46
B.	62,52	0,36	1,24	Spur	Spur	34,64	0,36	0,01	0,40	99,53

Das Mineral hat demnach die Zusammensetzung eines wasserfreien Talks.

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3. Smaragd.

F. Wöhler und G. Rose (2) haben nachgewiesen, dafs der Smaragd, wie diefs ursprünglich Vauquelin annahm, seine schöne Farbe der darin enthaltenen kleinen Menge von Chromoxyd und nicht, wie Lewy (3) gefunden zu haben glaubte, einer organischen Substanz verdankt. Grüner Smaragd von Muso verliert ohne Aenderung der Farbe beim heftigen Glühen 1,62 pC. seines Gewichts und enthält 0,186 pC. Chromoxyd. Beim Zusammenschmelzen von weifsem Glaspulver (7000 Th.) mit Chromoxyd (13 Th.), also in dem Gewichtsverhältnifs, wie letz-

(1) Rep. 33 Br. Assoc., Reports, 59. — (2) Pogg. Ann. CXXII, 492; Ann. Ch. Pharm. Suppl. III (1864), 127; Chem. Centr. 1865, 123; Jahrb. Min. 1865, 80; Compt. rend. LVIII, 1180; Instit. 1864, 204 (auch 382); Bull. soc. chim. [2] II, 140; Phil. Mag. [4] XXVIII, 167; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 424. — (3) Jahresber. f. 1857, 665.

teres im Smaragd gefunden wurde, entsteht ein Glasfluſs von derselben intensiv grünen Farbe, wie die des Smaragds.

Wasserfreie Silicate mit Basen RO und R_2O_3. Eudialyt.

Eudialyt findet sich, nach C. U. Shepard (1), bei Magnet Cove, Arkansas, eingebettet in Feldspath und begleitet von Aegyrin.

Cerin.

P. T. Cleve (2) hat den mit Allanit, sowie mit Epidot und Orthit isomorphen Cerin von Bastnäs von Neuem analysirt. Die untersuchte Probe war schwarz, blätterig-krystallinisch und von dem spec. Gew. 4,108 bis 4,103.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CeO	LaO, DiO	CaO	MgO	HO	Summe
30,99	9,10	8,71	12,69	11,35	16,08	9,08	1,36	0,33	99,69.

Cleve leitet hieraus die Formel $4(2RO, SiO_2) + 2R_2O_3, 3SiO_2$ ab, welche mit der für den Orthit von New-York nach Bergemann's und Genth's Analysen übereinstimmt. Dagegen scheint der Orthit vom Ural und der von Chester der Formel $3(2RO, SiO_2) + 2R_2O_3, 3SiO_2$, so wie der Orthit von Northhampton der Formel $2(2RO, SiO_2) + 2R_2O_3, 3SiO_2$ zu entsprechen.

Feldspath.

T. S. Hunt (3) fand für krystallinischen Feldspath, welcher die Hauptmasse der granitischen Trachyte von Montreal (Canada) bildet, nachstehende Zusammensetzung: I. Vom Brome Mountain; spec. Gew. 2,575. II. Vom Shefford Mountain; spec. Gew. 2,561. III. Vom Yamaska Mountain; spec. Gew. 2,563. IV. Aus porphyritischem Trachyt von Chambly. V. Grundmasse von IV., nach der Behandlung mit verdünnter Säure.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	X*)	Summe
I.	65,70	20,80	—	0,84	—	6,43	6,52	0,50	100,79
II.	65,15	20,55	—	0,78	—	6,39	6,67	0,50	99,99
III.	61,10	20,10	2,90	3,65	0,79	3,54	5,93	0,40	98,41
IV.	66,15	19,75	—	0,95	—	7,53	5,19	0,55	100,12
V.	67,60	18,30	1,40	0,45	—	5,10	5,85	0,25	99,85.

*) Glühverlust.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 407. — (2) Aus Oefversigt af Akad. Förh. XIX, 425 in J. pr. Chem. XCI, 223; Chem. Centr. 1865, 31; Jahrb. Min. 1864, 712; Bull. soc. chim. [2] II, 42. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 95 ff.

T. S. **Hunt** (1) analysirte ferner verschiedene Feldspathe aus den Dioriten von Canada mit nachstehendem Resultat. I. Feldspath aus dem Diorit von Yamaska, von ähnlicher Zusammensetzung wie die des Feldspaths aus dem Diorit von Bogoslowsk (Ural); spec. Gew. 2,756 bis 2,763. II. Feldspath aus dem Diorit von Monnoir (Mount Johnson); spec. Gew. 2,631. III. Feldspath aus dem glimmerartigen Diorit von Beloeil, in der Zusammensetzung dem des Trachyts von Yamaska nahestehend:

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I.	46,90	31,10	1,85	16,07	0,65	0,58	1,77	1,00	99,42
II.	62,05	22,60	0,75	3,96	—	1,80	7,95	0,80	99,91
III.	58,30	24,71		5,42	0,91	2,74	6,73	0,50	99,32

Anorthit.

N. von **Kokscharow** (2) hat einen ungewöhnlich vollkommen ausgebildeten Anorthitkrystall der Messung unterworfen und das Ergebniſs derselben nebst einer Zusammenstellung sämmtlicher am Anorthit bis jetzt beobachteter Flächen veröffentlicht. Seine Resultate führen, genau übereinstimmend mit den von **Marignac** (3) erhaltenen, für die als Grundform betrachtete triklinometrische Pyramide zu folgenden Axenverhältnissen. Es ist a : b : c = Hauptaxe : Makrodiagonale : Brachydiagonale = 0,86663 : 1,57548 : 1; der Winkel b : c = 88°48′20″; der Winkel a : c = 64°4′30″; der Winkel a : b = 86°46′38″; der Winkel zwischen dem makrodiagonalen und brachydiagonalen Hauptschnitt = 87°6′0″; zwischen dem makrodiagonalen und basischen = 63°57′0″; zwischen dem brachydiagonalen und basischen Hauptschnitt = 85°50′0″.

Lepolith.

Für den Lepolith fand v. **Kokscharow** (4) die von **Hermann** (5) angegebenen Unterschiede in der Krystall-

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 180. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. VII, 326. — (3) In **Descloizeaux's** Manuel de Minéralogie, Paris 1862, I, 294. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. VII, 406. — (5) Jahresber. f. 1849, 749.

form desselben von der des Anorthits nicht bestätigt; auch zeigen nach Seiner Beobachtung beide Mineralien fast ganz dieselben Winkel, so dafs der Lepolith nur als eine Abänderung des Anorthits zu betrachten ist. An zwei Krystallen von Lojo und Orijärfvi in Finnland bestimmte v. Kokscharow nicht nur alle am Anorthit vorkommenden Flächen (mit Ausnahme von $^4/_3 \bar{P}, 2$), sondern auch die 4 neuen : $^2/_3$ 'P̆, ∞; 4 ,P̆' ∞; $^1/_2$,P; 4 'Ṗ 2. — Lindsayit (1) ist nach demselben Forscher nur ein etwas zersetzter und veränderter Lepolith.

Astrophyllit.

Th. Scheerer (2) hat den Astrophyllit und sein Verhältnifs zu Augit und Glimmer im Zirkonsyenit besprochen. Der schon von Pisani (3) analysirte Astrophyllit findet sich zu Barkewig am Brevigfjord im dortigen Zirkonsyenit, begleitet von einem schwarzen Glimmer, von einem dem Aegirin verwandten Augit, von Zirkon, Katapleiit, Paläo-Natrolith, Eläolith, Sodalith, Cancrinit und anderen Mineralien. Er ist braunschwarz, bronzebraun bis bräunlich goldgelb, metallisch glasglänzend und nach der Krystallform (4) wie nach dem (auch von Descloizeaux beobachteten) optischen Verhalten verschieden von einem normalen Glimmer. Spec. Gew. 3,3 bis 3,4. Die Analyse (I. von Scheerer, II. von Meinecke, III. von Sieveking) ergab die nachstehende Zusammensetzung, worin die von Pisani gefundene Zirkonerde fehlt :

	SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	32,21	8,24	3,02	7,97	21,40	12,63	2,11	1,64	3,18	2,24	4,41	99,05
II.	32,35	8,48	3,46	8,05	18,06	12,68	1,86	2,72	2,94	4,02	4,68	99,51
III.	33,71	8,76	3,47	8,51	25,21	10,59	0,95	0,05	0,65	3,69	4,85	100,44.

Scheerer berechnet hieraus die Formel : $3(9RO, 4SiO_3) + 3R_2O_3, 4SiO_3$, oder (wenn $R_2O_3 = 3RO$) : $9RO, 4SiO_3$

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 750, 751. — (2) Pogg. Ann. CXXII, 107; Chem. Centr. 1864, 962; Jahrb. Min. 1864, 845; Bull. soc. chim. [2] II, 445. — (3) Jahresber. f. 1863, 821. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1855, 951.

$= 2(3\,RO, SiO_3) + 3\,RO, 2\,SiO_3$, und betrachtet demnach den Astrophyllit als eine in Form und Zusammensetzung von den gewöhnlichen Glimmern verschiedene Glimmerspecies.

Glimmer. Für den schwarzen, glasglänzenden, den Astrophyllit begleitenden Glimmer (Kaliglimmer) fand Scheerer (1) die der Formel $3(2\,RO, SiO_3) + 2(R_2O_3, SiO_3)$ oder $3(3\,RO, SiO_3) + 3\,RO, 2\,SiO_3$ entsprechende Zusammensetzung I; für einen anderen von A. Defrance (2) (mit dem Ergebnifs II) analysirten schwarzen Natronglimmer des norwegischen Zirkonsyenits berechnet Er die Formel $3(3\,RO, SiO_3) + 2(R_2O_3, SiO_3)$ oder $3\,RO, SiO_3$:

	SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	35,26	4,68	10,24	12,47	18,84	2,14	0,05	3,24	9,20	0,60	2,71	99,43
II.	35,98	0,99	10,98	9,82	26,93	0,72	1,04	5,13	0,24	5,18	4,30	101,26.

Lithionit. Kenngott (3) vermuthet, auf Grund einer von Ihm vorgenommenen Berechnung der vorhandenen Analysen des Lithionits, dafs die Zusammensetzung dieses Minerals mit Berücksichtigung des Fluorgehalts der Formel $RF + R_2O_3, 3\,SiO_2$ entspreche. Sieht man vom Fluorgehalt ab, so führen die Analysen zur Formel $2\,RO, 3\,SiO_2 + 2\,R_2O_3, 3\,SiO_2$.

Arfvedsonit. F. v. Kobell (4) hat den früher von Ihm selbst, später auch von Rammelsberg (5) untersuchten Arfvedsonit nochmals analysirt, mit nachstehendem Resultat:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	Cl	Summe
49,27	2,00	14,58	23,00	0,62	1,50	0,42	8,00	0,24	99,63

Die hierauf passende Formel $2(R_2O_3, 2\,SiO_3) + 3(3\,RO, 2\,SiO_3)$ ist dieselbe, wie sie Rammelsberg für die Amphibole

(1) In der S. 841 angef. Abhandl. — (2) Zeitschr. der deutschen geolog. Gesellsch. XIV, 99. — (3) J. pr. Chem. XCI, 114; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 670; Jahrb. Min. 1864, 476. — (4) J. pr. Chem. XCI, 449; Chem. Centr. 1865, 96; Bull. soc. chim. [2] II, 342. — (5) Jahresber. f. 1858, 695.

und Augite und (nach Seiner im Eisenoxyd- und Eisenoxydulgehalt abweichenden Analyse in Folge irrthümlicher Rechnung) auch für den Arfvedsonit aufgestellt hat.

Aedelforsit und Sphenoklas.

Kobell (1) untersuchte ferner den von Hisinger analysirten Aedelforsit von Aedelfors in Schweden. Das derbe Mineral ist gelblichgrauweifs, an den Kanten durchscheinend und läfst unter der Lupe krystallinische, sehr feinkörnige Structur erkennen. Die Härte ist nahezu die des Orthoklases, das spec. Gew. = 3,0. Beim Erwärmen tritt starke Phosphorescenz mit grünlichgelbem Licht ein; feine Splitter schmelzen vor dem Löthrohr zu einem grünlichen, halbdurchsichtigen Glase. Die Analyse des von Säuren kaum zersetzbaren Minerals gab die nachstehenden, der Formel $Al_2O_3, SiO_3 + 9\,[(CaO, MgO, FeO), SiO_3]$ entsprechenden Zahlen :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	Summe
61,36	7,00	20,00	8,68	2,70	Spur	99,69.

Ein zu Gjellebäck (Norwegen) in parallelen, dünneren und dickeren Lagen in einem bläulichen körnigen Calcit vorkommendes Mineral bezeichnet Kobell als Sphenoklas, weil es beim Zerschlagen häufig keilförmige Bruchstücke bildet. Es ist blafs graulichgelb, an den Kanten durchscheinend, von splitterigem Bruch, schmelzbar und nahe von der Härte des Orthoklases. Spec. Gew. = 3,2. Die Analyse führte zu nachstehender, der Formel $\dot{R}_2O_3, SiO_3 + 3\,(2\,RO, SiO_3)$ entsprechender Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	MnO	Summe
46,08	13,04	26,50	6,25	4,77	3,23	99,87.

Staurolith.

Kenngott (2) berechnet für den Staurolith, mit Zugrundelegung zweier, von J. Wislicenus ausgeführter Analysen und unter der Voraussetzung, dafs das

(1) J. pr. Chem. XCI, 344; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 147; Chem. Centr. 1864, 862; auch 1865, 96; Jahrb. Min. 1864, 626; Bull. soc. chim. [2] II, 345. — (2) J. pr. Chem. XCIII, 257.

Mineral nur Eisenoxydul enthalte, die Formel $6RO, SiO_2 + 6(2Al_2O_3, SiO_3)$ oder $4RO, SiO_2 + 2(4Al_2O_3, 3SiO_2)$. Die Analyse des Stauroliths (vom Monte Campione bei Faido in Tessin) ergab :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	Summe
I.	27,95	54,26	4,58	9,91	2,80	99,50
II.	27,90	54,42	4,90	9,96	2,97	100,15.

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO. Serpentin.

A. Gages (1) theilt die Resultate von Versuchen über künstliche Bildung von Serpentin oder verwandter Mineralien mit. Eine Lösung von gallertartiger kiesels. Magnesia, $2MgO, 3SiO_2, 4HO$, in verdünnter Kalilauge setzt bei mehrmonatlichem Stehen eine durchscheinende amorphe Masse ab, von der Zusammensetzung (A); eine gesättigte Lösung der kiesels. Magnesia in ätzendem Kali giebt dagegen mit einer verdünnten Lösung von zweifach-kohlens. Magnesia einen gallertartigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen die einem Serpentin mit 3 Aeq. Wasser (Deweylit) entsprechende Zusammensetzung (B) zeigt :

	SiO_2	MgO	KO	HO	CO_2	Summe
A.	50,036	19,419	17,642	12,980	—	100,077
B.	40,285	38,250	—	19,428	1,450	99,413.

Wasserhaltiges kiesels. Eisenoxydul löst sich, nach Gages, in der Kälte und bei Luftabschlufs ebenfalls in Kali auf, am leichtesten bei Gegenwart von Magnesia. Lösungen von kiesels. Eisenoxydul, -Magnesia und -Thonerde in Kali trockneten in flachen Schalen, ohne Bildung von Eisenoxyd, zu gallertartigen Massen ein, die nach dem Waschen grüne, durch Säuren zersetzbare Schuppen von der Zusammensetzung (C) bildeten :

	SiO_2	FeO	MgO	Al_2O_3	HO	Summe
C.	59,004	13,836	8,351	8,103	11,800	101,094.

Ueber der Einwirkung von ätzendem Kali auf wasserhaltigen kiesels. Kalk, $2SiO_2, CaO, 2HO$, giebt Gages an,

(1) Rep. 33 Br. Assoc., Reports 1863, 203.

daſs unter Abgabe von Kieselsäure das Salz SiO_2, CaO, HO gebildet werde, welches nach dem Rothglühen die Zusammensetzung des Tafelspaths, CaO, SiO_2, habe. Bezüglich Seiner weiteren Versuche über Bildung von Schwefelmetallen aus verschiedenen Metallsalzen durch Fäulniſs thierischer Substanzen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Thon.

Th. v. Gohren (1) analysirte einige Thone mit nachstehendem Resultat in 100 Th. I. II. III. IV. V. Ziegelthon aus Mähren, nach seiner Lagerung, I. die oberste, V. die unterste Schicht; VI. Thon aus Böhmen, zu feuerfesten Tiegeln verwendet; VII. VIII. Thone aus Ruditz in Mähren, Material zu feuerfesten Ziegeln :

A. Mechanische Analyse :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VII.
Wasser (hygr. u. chem. gebunden)	14,5	12,0	8,5	9,0	26,5	3,67
Körniger Sand	20,0	20,0	16,0	34,5	7,5	7,75
Streusand	14,0	4,0	5,0	8,0	5,5	2,80
Staubsand	20,0	14,5	10,5	20,0	8,5	6,48
Thon und thoniger Sand .	31,5	49,5	60,0	28,5	52,0	80,30.

B. Chemische Analyse (alle analysirten Thone enthalten Spuren von Alkalien).

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Hygroscop. Feuchtigkeit	6,88	5,28	3,90	2,04	7,36	5,00 }	11,95	11,81
Glühverlust . .	3,58	3,78	4,36	3,62	5,20	4,40 }		
Kieselsäure (amorphe und an Thonerde gebundene)	15,08	21,04	17,60	19,94	14,86 }	68,72	53,67	52,80
Sand und Steinchen	61,26	54,70	58,54	59,70	50,76 }			
Thonerde . .	10,58	10,97	11,80	10,68	10,79	19,92	33,64	34,75
Eisenoxyd . .	2,56	3,57	3,74	3,42	2,57	1,71	Spur	1,58
Kohlens. Kalk .	Spur	0,54	Spur	0,48	3,34	Spur	0,22	0,31
Magnesia . .	0,05	0,12	0,05	0,11	0,12	0,23	0,05	0,07.

L. Knaffl (2) untersuchte, und zwar in verschiedenen Jahren (Lieferungszeiten), nachstehende, in Oesterreich vorkommende, zur Erzeugung feuerfester Materialien be-

(1) Chem. Centr. 1864, 942. — (2) Dingl. pol. J. CLXXIV, 292.

Thon. nutzte Kaolinerden und Thone. A. *Kaolinerden*: I. von Passau; II. von Daubrowitz in Mähren; III. von Zettlitz in Ungarn; IV. von Feistritz in Steiermark (sämmtlich vor dem Löthrohr unschmelzbar, bei der Schmelzhitze von Stabeisen unverändert oder kaum gesintert, plastisch, grauweifs); V. von Krummnufsbaum in Oberösterreich (in der Löthrohrflamme etwas erweicht, in der Schmelzhitze des Stabeisens etwas gesintert, kurz weifs). B. *Thone*: VI. von Göttiveih in Oberösterreich; VII. von Voitsberg in Steiermark; VIII. von Olomuczan in Mähren; IX. von Blansko in Mähren; X. von Brisau in Mähren; XI. von Loeben; XII. von Melnik in Böhmen.

A. Kaolinerden:

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	X	Summe
I.	1858	48,21	31,02	0,91	0,47	Spur	3,42	6,01	100,04
	1859	51,02	31,11	1,05	1,63	Spur	0,81	14,23	99,85
	1860	46,59	36,54	0,69	3,02	1,28	1,32	9,69	99,13
II.	1858	58,09	24,22	0,97	1,58	0,31	3,96	10,56	99,70
	1859	61,91	24,49	1,56	0,81	0,26	4,95	6,12	100,10
III.	1858	40,89	39,22	1,01	1,04	1,27	1,92	13,95	99,30
	1859	42,31	38,67	1,02	0,45	0,43	3,52	13,24	99,64
IV.	1860	53,87	28,12	0,71	0,29	Spur	2,72	14,14	99,85
	1861	50,78	33,05	1,61	1,77	Spur	3,04	10,51	100,76
V.	1861	57,78	22,22	2,01	2,03	1,22	3,97	11,56	100,79
	1862	58,09	21,30	3,22	2,41	0,96	4,51	10,84	100,83

B. Thone:

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	X	Summe
VI.	1862	47,39	34,92	2,74	1,72	0,39	2,36	11,15	100,67
	1863	48,39	35,00	3,12	0,32	—	2,54	11,72	99,69
VII.	1863	54,00	20,22	5,72	1,02	0,78	4,82[2]	10,11	100,10
VIII.	1861	50,02	30,71	3,01	2,05	—	1,72	13,50	101,01
	1862	56,35	25,76	5,40	1,87	—	2,21	7,51	99,10
IX.	1861	48,13	29,76	3,21	0,74	0,38	3,26	13,86	99,34
	1862	50,75	30,52	2,75	1,23	1,02	2,01	11,88	100,16
X.	1863	58,82	22,14	2,87	0,81	0,35	3,87	11,86	100,72
XI.	1863	58,27	23,22	5,61	2,43	Spur	4,12	5,89	99,54
XII.	1863	40,87	36,22	2,01	2,92	1,21	4,42	12,14	99,79

[1]) Glühverlust. — [2]) Auch 3,43 NaO.

Thon.

Thone mit höherem Thonerdegehalt sind die feuerbeständigeren und gewöhnlich auch plastischer; ein höherer Kieselerdegehalt ist schädlicher, wenn er von unzerlegten Feldspaththeilchen herrührt, als wenn die Kieselsäure mechanisch beigemengt ist.

J. Gulielmo (1) untersuchte die folgenden deutschen Thone : I. von Abensberg in Bayern, graugelb, quarzhaltig; II. von Abtsrode an der bayerisch-sächsischen Grenze, fast weifs, fettig; III. ebendaher, hellgrau, weniger feuerbeständig als II.; IV. von Adelwarting bei Deggendorf, grauweifs, fettig; V. aus den Braunkohlengruben bei Bogen (Straubing), grau, erdig; VI. von Helfkam bei Deggendorf, grau, quarzreich; VII. aus dem Donaubett bei Deggendorf, aschgrau, erdig; VIII. feuerfester Thon von Denkritz bei Crimitzschau (Zwickau), hellgrau, fettig; IX. feuerfester Thon von Grofsallmerode in Kurhessen, grauweifs, mager, zu Schmelztiegeln verwendet; X. ebendaher, zu kölnischen Pfeifen verwendet; XI. feuerfester Thon von Höhr in Nassau, fast weifs, sehr fettig, zu Steingut verwendet; XII. von Passau, hellaschgrau, fettig; XIII. geschlämmter Thon von Regenstauf, grauweifs; XIV. feuerfester Thon von Siegburg bei Bonn, grauweifs, leicht zerreiblich. Sämmtliche Thone enthielten zum Theil nicht unbeträchtliche Mengen krystallinischer Kieselsäure (Quarz); durch verdünnte Schwefelsäure liefs sich denselben 0,5 bis 3,7 pC. Thonerde und durch Kalilauge 1,25 bis 5,6 pC. Kieselsäure (neben 1,1 bis 8 pC. Thonerde) entziehen. Der Gehalt an Titansäure wurde in IV und V zu etwa 0,5 pC. ermittelt.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 43.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Gebund. Wasser	Hygr. Wasser	Summe
I.	60,393	19,783	3,362	0,031	0,698	1,472	0,006	11,875	2,065	99,680
II.	59,625	21,375	2,851	0,390	0,156	1,220		10,312	3,437	99,367
III.	54,375	20,771	4,969	0,313	Spur	3,347	Spur	10,125	5,875	99,775
IV.	54,975	27,812	3,435	—	—	3,368	—	7,987	2,500	99,722
V.	48,175	32,187	3,750	0,331	Spur	1,095		7,520	6,250	99,808
VI.	61,031	20,400	4,062	—	0,426	Spur	2,793	8,510	2,000	99,222
VII.	63,618	13,280	10,749	1,797	3,458	0,920		4,590	1,459	99,871
VIII.	69,312	13,541	6,997	2,622	1,282	1,220		3,250	1,150	99,344
IX.	80,812	8,750	2,184	0,312	Spur	0,635		6,251	0,625	99,559
X.	74,281	14,375	3,125	0,368	Spur	0,039		6,375	1,375	99,938
XI.	58,937	22,531	2,500	0,238	0,052	2,900	Spur	10,375	1,500	99,033
XII.	49,062	30,342	5,156	0,302	0,201	0,625	0,032	10,455	2,350	98,725
XIII.	66,406	22,600	1,135	—	0,156	0,698	—	6,518	1,750	99,258
XIV.	75,987	11,250	6,562	0,568	Spur	0,709	0,333	3,328	0,620	99,352

Steinmark. E. Jannetaz (1) fand für ein thoniges, dem Steinmark nahestehendes Mineral von Santa-Fé de Bogota in 100 Th.:

SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MgO	CaO	KO	NaO	HO
44,75	39,97	0,60	1,10	1,16	1,74	1,02	5,00	5,00.

Es ist grün, amorph, von muscheligem Bruch, durchscheinend und leicht ritzbar. Beim Glühen wird es unter Wasserverlust weifs, mit einem Stich ins Röthliche, indem, wie es scheint, das die grüne Farbe bedingende Chromoxyd in eine farblose Verbindung übergeht.

Jaspis. E. Stieren (2) fand für einen ochergelben, auf einer kleinen Insel (Isle royale) im Lake superior (N. A.) vorkommenden Jaspis von dem spec. Gew. 2,69 nachstehende Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	KO	HO	Summe
67,33	24,87	1,68	3,23	1,29	1,58	99,98.

Infusorienerde. Sauerwein (3) hat Infusorienerde aus einem neu aufgefundenen Lager bei Hützel in der Lüneburger

(1) Compt. rend LVIII, 719; Pogg. Ann. CXXIII, 192. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 56; Chem. Centr. 1865, 687. — (3) Aus Monatsblatt des hannoverschen Gewerbevereins 1864, Nr. 1 u. 2 in Dingl. pol. J. CLXXII, 396; vgl. Jahresber. f. 1855, 1020.

Haide analysirt. Es ergaben eine rein weiſse Probe (a) und eine graulich gefärbte (b) :

	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO, CO_2	Organ. Subst.	Wasser	Summe
a.	86,44	1,48	1,64	1,81	2,31	6,75	99,98
b.	80,92	1,82	3,53	1,50	3,89	7,90	99,56

Thonerde- und Eisenoxydsilicate aus Siam.

A. Terreil (1) analysirte nachstehende Silicate aus dem Königreich Siam. A. Ein dunkelbraunes, durch Säuren zersetzbares Eisenerz, entsprechend der Formel $Fe_2O_3, 3SiO_3 + 2HO$. B. Sandstein von Singapore; roth, aus grobkörnigem Quarz bestehend. C. Grauer plastischer Thon, unter dem Sandstein von Singapore liegend. D. Röthlichgrauer nicht plastischer Thon von Bangkok. E. Concretionen aus dem Thon von Bangkok :

	A.	B.	C.	D.	E.
Eisenoxydul	—	—	—	—	27,51
Eisenoxyd	35,71	6,11	8,14	10,00	15,67
Manganoxydul	0,56	—	—	Spur	2,81
Thonerde	Spur	2,29	33,46	13,12	9,62
Kalk	0,97	—	0,80	Spur	1,76
Kali und Natron	—	—	0,28	Spur	Spur
Salpeters. Ammoniak	—	—	—	—	Spur
Chlor	—	—	Spur	Spur	Spur
Schwefelsäure	—	—	Spur	Spur	Spur
Phosphorsäure	0,15	—	—	—	—
Kohlensäure	—	—	—	—	23,62
Kieselerde	52,47	92,00	45,00	63,54	12,79
Organ. Materie	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Wasser	8,70	—	12,27	11,16	5,58
	99,31	101,00	99,95	100,63	99,36.

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO und R_2O_3. Pollux.

F. Pisani (2) hat gefunden, daſs das neben Beryll, Turmalin und Quarz im Granit der Insel Elba vorkommende, von Breithaupt unter dem Namen *Pollux* be-

(1) In der S. 825 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. LVIII, 714; Instit. 1864, 121, 130; Bull. soc. chim. [2] I, 456; N. Arch. ph. nat. XX, 48; J. pr. Chem. XCII, 270; Ann. Ch. Pharm. CXXXII, 31; Jahrb. Min. 1864, 623; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 433; Chem. News X, 49; Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 115.

schriebene und von Plattner früher analysirte Mineral ein Silicat des Cäsiumoxyds ist. Das in der Form dem Analcim nahestehende, seltene Mineral ist farblos, durchsichtig, von muscheligem, glasglänzendem Bruch, der Härte 6,5 und dem spec. Gew. 2,901. Es wird beim Erhitzen unter Verlust von etwas Wasser undurchsichtig und zeigt, auf dem Platindraht mit etwas Fluorammonium erhitzt und dann mit Salzsäure befeuchtet, vor dem Spectroscop die zwei blauen Cäsium- und die Natriumlinien. Durch Salzsäure wird es nur langsam zersetzt. Die Analyse gab neben Spuren von Kali und Lithion :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	CsO	NaO	HO	Summe
44,03	15,97	0,68	0,68	34,07	3,88	2,40	101,71.

Der rosenrothe Lepidolith von Elba enthält ebenfalls Cäsium, neben mehr Rubidium.

Kämmererit. J. B. Pearse (1) hat drei verschieden gefärbte Varietäten des Kämmererits von Lancaster County, Pa., analysirt. Das Mineral bildet rhombische, manchen Arten des Chlorits ähnliche Krystalle von der Härte 2,75. A. Rein grüne Varietät, spec. Gew. 2,355; B. röthlichgrün; C. roth; spec. Gew. 2,383 :

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	NiO	CaO	MgO	HO	Summe
A.	28,622	18,375	1,967	3,784	0,370	1,446	32,125	14,025	100,664
B.	31,857	13,746	2,154	2,370	0,215	1,273	34,901	13,988	100,436
C.	31,315	12,840	2,985	2,475	0,450	0,815	35,020	13,200	99,082.

Pearse berechnet hieraus für die grüne Varietät die Formel $5\,SiO_2, 2\,Al_2O_3, 9\,MgO + 8\,HO$, und für die als identisch zu betrachtende rothe und röthlichgrüne Varietät die Formel $7\,SiO_2, 2\,Al_2O_3, 13\,MgO + 10\,HO$, unter Hervorhebung der Beziehungen, welche zwischen diesen Formeln und denen anderer chloritartiger Mineralien bestehen.

Mordenit. H. How (2) bezeichnet ein in Begleitung von Schwer-

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 221; J. pr. Chem. XCIV, 161. — (2) Chem. Soc. J. [2] II, 100; Chem. News IX, 78; Bull. soc. chim. [2] I, 271; J. pr. Chem. XCIII, 104; Chem. Centr. 1864, 1022; Jahrb. Min. 1865, 236.

spath und Apophyllit bei dem Dorfe Morden an der Fundy-Bay (Kings-County, Neu-Schottland) im Trappgestein vorkommendes zeolithisches Mineral als Mordenit. Derselbe ist faserig und bildet kleine cylindrische oder nierenförmige Concretionen von weifser, gelblicher oder röthlicher Farbe und starkem Seideglanz. Härte etwas über 5, spec. Gew. 2,08. Die Analyse ergab nachstehende, der Formel $RO, 3\,SiO_3 + R_2O_3, 3\,SiO_3 + 6\,HO$ ($RO = {}^1/_3\,NaO + {}^2/_3\,CaO$) entsprechende Zahlen :

NaO	CaO	Al_2O_3	SiO_3	HO	Summe
2,35	3,46	12,77	68,40	13,02	100,00.

Der Mordenit steht seiner Zusammensetzung nach dem Heulandit, $CaO, SiO_3 + Al_2O_3, 3\,SiO_3 + 5\,HO$, am nächsten (1).

Nephrit.

F. v. Hochstetter (2) hat über das Vorkommen und die verschiedenen Abarten des Nephrits in Neu-Seeland berichtet. Das von den Eingeborenen Punamu genannte, zu Streitäxten, Ohrgehängen und Amuleten verarbeitete Mineral findet sich als Geschiebe und Gerölle in Flufsbetten oder am Meeresufer nur an der Westseite der Südinsel. Alle neuseeländischen Nephrite lassen sich in zwei Gruppen sondern, von denen die eine A. die (werthvolleren) intensiv grün gefärbten, mehr oder weniger durchscheinenden Varietäten von geringerer Härte (5 bis 6) und von schuppig-schieferiger Structur enthält. Die zweite Gruppe B. umfafst die (den orientalischen Nephriten ähnlichen) blafsgrünlichen, milchicht trüben, dichten und härteren (6 bis 7) Abarten. Die von Damour (3) und von Scheerer (4) analysirten Nephrite scheinen diesen beiden Gruppen zu entsprechen. Zwei Varietäten der von Hoch-

(1) Vgl. auch How's Analysen des Faröeliths und Mesoliths (Jahresber. f. 1858, 711). — (2) Wien. Acad. Ber. XLIX (1. Abth.), 466; im Ausz. Jahrb. Min. 1865, 79; Instit. 1864, 398. — (3) Jahresber. f. 1863, 813. — (4) Jahresber. f. 1851, 795.

stetter gesammelten neuseeländischen Nephrite ergaben bei der (von Melchior und Meyer ausgeführten) Analyse: a. *Tangiwai*, seladongrün, durchscheinend, fast durchsichtig, von schuppig-blätteriger Structur und dem spec. Gew. 2,61; b. *Kawakawa*, dunkellauchgrün, trübe, von derselben Structur wie a. und dem spec. Gew. 3,02:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	KO	X *)	Summe
a.	53,01	10,83	7,18	Spur	12,40	14,50	0,97	1,11	100,00
b.	55,01	13,66	3,52	Spur	—	21,62	1,42	5,04	100,27

*) Wasser und Glühverlust.

Für a. berechnet Hochstetter hieraus die Formel $2\,R_2O_3, 3\,SiO_2 + 11\,(RO, SiO_2) + HO$; für b. $R_2O_3, 2\,SiO_3 + 5\,(RO, SiO_2) + 2\,HO$.

Herschelit.

Wie V. von Lang (1) durch optische Untersuchung gefunden hat, sind die bisher als hexagonal betrachteten Krystalle des Herschelits polysynthetische, aus sechs dem rhombischen System angehörenden und nach den Flächen ∞P verwachsenen Individuen bestehende Bildungen. v. Lang hat an Krystallen von Aci Reale (2) und Aci Castello in Sicilien, und von den Cyclopen-Inseln die Flächen $\infty \breve{P} \infty . 3 \breve{P} \infty . {}^5/_2 \bar{P} \infty . 2 \breve{P} \infty . \bar{P} \infty . 0 P$ in verschiedenen Combinationen und annähernd die Neigungen von $\breve{P} \infty : \bar{P} \infty = 81^0 14'$; $\infty \breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 131^0 30'$; $\infty \breve{P} \infty : 2 \breve{P} \infty = 148^0 30'$, entsprechend dem Axenverhältnifs a : b : c = Makrodiagonale : Brachydiagonale : Hauptaxe = 1 : 0,5774 : 0,8576 beobachtet.

Chabasit.

G. v. Rath (3) fand für einen von F. Ulrich im grobkörnigen Granit des Okerthals (Harz) neben Kalkspath und Flufsspath aufgefundenen Chabasit die Zusammensetzung der Chabasite gewöhnlicher Fundorte.

(1) Phil. Mag. [4] XXVIII, 506. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 821. Die von Lang untersuchten Krystalle befanden sich in der Sammlung des britischen Museums. — (3) Pogg. Ann. CXXII, 404; Jahrb. Min. 1864, 477, 844.

Gismondin.

Nach V. von Lang (1) gehört der Gismondin nicht dem quadratischen, sondern dem rhombischen System an (2). An Krystallen von Valerano und vom Capo di Bove bei Rom beobachtete Er die Combination $\breve{P}\infty$. ∞P (diese Krystalle besitzen octaëdrischen Habitus; Zwillingsbildung war an denselben nicht nachzuweisen) und an Spaltungsstücken (nach $\breve{P}\infty$) die Neigungen $\breve{P}\infty$: $\bar{P}\infty = 86^0 19'$; ∞P : $\breve{P}\infty = 114^0 42'$, entsprechend dem Axenverhältnifs a : b : c = Makrodiagonale : Brachydiagonale : Hauptaxe = 1 : 0,9856 : 0,9377.

Silicate mit Titanaten. Schorlamit.

A. Claus (3) hat das von Fischer (4) als Schorlamit erkannte Mineral von Oberschaffhausen am Kaiserstuhl der Analyse unterworfen und im spec. Gew. (= 3,745) sowie in der Zusammensetzug als nahe übereinstimmend mit dem Schorlamit aus dem Ozarkgebirge in Arkansas gefunden. Die Analyse ergab :

SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO, NaO	Summe
29,55	21,18	18,08	25,13	1,22	4,22	99,38.

Paracolumbit.

F. Pisani (5) hat das von C. U. Shepard (6) Paracolumbit genannte Mineral als von der Gangart schwer zu trennendes Titaneisen erkannt. Die Härte des vor dem Löthrohr zu einer schwarzen magnetischen Kugel schmelzenden Minerals ist = 4,5, das spec. Gew. = 4,353. Die Analyse ergab :

TiO_2	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Summe
35,66	39,08	3,48	10,66	7,66	2,06	1,94	100,54.

Silicate mit Chloriden und Sulfaten. Ittnerit, Skolopsit.

C. Rammelsberg (7) hat über die Zusammensetzung einiger der Sodalithgruppe angehörender isomorpher Mine-

(1) Phil. Mag. [4] XXVIII, 505. — (2) Wie schon Credner gefunden hatte; vgl. Jahresber. f. 1847-48, 1190; f. 1850, 786. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 213; Chem. Centr. 1864, 782; Bull. soc. chim. [2] I, 357. — (4) Jahresber. f. 1863, 824. — (5) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 359; Chem. Centr. 1864, 1055. — (6) Jahresber. f. 1851, 811. — (7) Berl. Acad. Ber. 1864, 168; J. pr. Chem. XCII, 257; Bull. soc. chim. [2] II, 343

Ittnerit, Skolopsit.

ralien Mittheilungen gemacht. Sodalith, Hauyn und Nosean haben nach Ihm die folgenden Formeln (worin n beim Sodalith gewöhnlich = 3, beim Hauyn = 1 ist):

Sodalith $2\,NaCl + n\,(2\,NaO, SiO_2 + 2\,Al_2O_3, 3\,SiO_2)$.
Hauyn $RO, SO_3 + n\,(2\,RO, SiO_2 + 2\,Al_2O_3\ 3\,SiO_2)$,
Nosean $2\,(NaO, SO_3) + 3\,(2\,NaO, SiO_2 + 2\,Al_2O_3, 3\,SiO_2)$.

Hauyn und besonders Nosean enthalten in der Regel etwas Chlor oder eine gewisse Menge der Sodalithverbindung in isomorpher Mischung. Eine erneute Analyse des Ittnerits und Skolopsits, welche beide derselben Gruppe angehören und die sich nach Fischer auch im Trachyt von Oberbergen (Kaiserstuhl) nebeneinander finden, führte zu den nachstehenden Zahlen, aus welchen, durch Vergleich mit den früheren Analysen (1), Rammelsberg folgert, daſs beide keine bestimmte Zusammensetzung haben und als wasserhaltige Mineralien der Zersetzung eines Gliedes der Sodalithgruppe ihre Entstehung verdanken.

	Cl	SO_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO
Ittnerit	0,62	4,01	37,97	30,50 *)	3,42	0,76	7,89	1,72	12,04
Skolopsit	1,27	3,56	38,60	19,29	12,21	1,80	10,84	2,18	(10,25)

*) Mit etwas Eisenoxyd.

Wolframiate. Wolfram.

Wolfram kommt nach C. U. Shepard (2) im Albit von Chesterfield, Ms., vor, begleitet von Turmalin und kleinen Krystallen von Cassiterit.

Scheelit.

G. Leonhard (3) beobachtete das Vorkommen von kleinen Scheelit-Krystallen bei Schriesheim an der Bergstraſse.

Ferberit.

C. Rammelsberg (4) bestätigt die von Liebe (5) für den Ferberit aus der Sierra Almagrera gefundene Zusammensetzung $4\,RO, 3\,WO_3$. Das Mineral hat nach

(1) Jahresber. f. 1862, 758. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 407. — (3) Jahrb. Min. 1864, 819. — (4) Berl. Acad. Ber. 1864, 175; J. pr. Chem. XCII, 263; Jahrb. Min. 1865, 327; Bull. soc. chim. [2] II, 346. — (5) Jahresber. f. 1863, 825.

Rammelsberg das spec. Gew. 7,169 und enthält in 100 Th:

SnO_2	WO_3	FeO	MnO	CaO	Summe
0,16	69,88	25,34	3,00	1,62	100.

Vanadate. Eusynchit.

Rammelsberg (1) hat auch die Analyse des Eusynchits von Hofgrund wiederholt, mit demselben Resultat wie das von Czudnowicz (2) gefundene :

AsO_5	PO_5	VO_3 *)	PbO	ZnO	CuO	Summe
0,50	1,14	24,22	57,66	15,80	0,68	100

*) Aus der Differenz.

Rammelsberg betrachtet das Mineral als eine isomorphe Mischung von drittel-vanadins. Blei-Zinkoxyd mit drittel-phosphors. und arsens. Blei-Zinkoxyd von der Formel :

$$3(^4/_7 PbO, ^3/_7 ZnO) + (^4/_5 PO_5, ^1/_5 AsO_5) + 15[3(^4/_7 PbO, ^3/_7 ZnO) + VO_3].$$

Für den keine Phosphorsäure enthaltenden Aräoxen berechnet Er, nach Bergemann's früherer Analyse (3), die Formel $3(^1/_2 PbO, ^1/_2 ZnO) + AsO_5 + 2[3(^1/_2 PbO, ^1/_2 ZnO) + VO_3]$ als wahrscheinlich; die Analyse des Dechenits verdiene eine Wiederholung.

Molybdate. Pateraït.

Der in der Eliasgrube zu Joachimsthal vorkommende Pateraït (4) besteht nach G. Laube (5) hauptsächlich aus molybdäns. Kobaltoxydul und enthält in 100 Th. :

S	BiO_3	CoO	Fe_2O_3	MoO_3	HO	Unlösl. Rückst.
12,0	2,0	27,0	16,6	30,0	8,6	3,8.

Tantalate und Niobate. Tapiolit.

A. E. Nordenskjöld (6) hat einige tantalitartige Mineralien aus der Gegend von Torro untersucht. Nach Seinen Beobachtungen ist die in dem Tantalit enthaltene Verbindung von Tantalsäure und Eisenoxydul dimorph

(1) Berl. Acad. Ber. 1864, 33; J. pr. Chem. XCI, 405; im Ausz. Chem. Centr. 1865, 23; Jahrb. Min. 1864, 844; Bull. soc. chim. [2] II, 344; J. pharm. [3] XLVI, 70; Instit. 1864, 160. — (2) Jahresber. f. 1863, 826. — (3) Jahresber. f. 1850, 754. — (4) Jahresber. f. 1856, 823. — (5) Aus den Jahrb. der geolog. Reichsanst. XIV, 303 in Jahrb. Min. 1864, 712. — (6) Aus Oefversigt af k. Vetenskaps-Academiens Verh. 1863, 443 in Pogg. Ann. CXXII, 604; Jahrb. Min. 1865, 86; J. pr. Chem. XCV, 119.

und bildet zwei gleich zusammengesetzte, in krystallographischer Hinsicht aber verschiedene und bei den bisherigen Untersuchungen ungenügend unterschiedene Mineralien. Neben dem wirklichen (tantalsäurehaltigen und rhombisch krystallisirenden) Tantalit der jüngeren Granitgänge von Tammela und Somero findet sich bei dem Bauerngut Kulmala im Dorf Sukkula, Kirchspiel Tammela, ein als Tapiolit bezeichnetes Mineral, welches dieselbe Zusammensetzung hat, wie der Tantalit von Härkesaari (1), aber im quadratischen System, in den Winkeln und Axenverhältnissen ganz übereinstimmend mit dem Rutil krystallisirt. Die Analyse gab ein ähnliches Resultat, wie die von Arppe (2) ausgeführte und auf das nämliche Mineral sich beziehende :

TaO_2	SnO_2 *)	FeO	Summe
83,06	1,07	15,78	99,91.

*) Mit Spuren von Wolframsäure.

Columbit.

Fast in allen Quarzschürfen der Kirchspiele Tammela und Somero, namentlich aber bei Kulmala (Dorf Sukkula), bei Heponnity und Laurinmäki (Torro), sowie bei Pennikoja (Somero) findet sich nach Nordenskjöld auch Columbit, übereinstimmend in der Krystallform mit der des gewöhnlichen Minerals. Der schwarze, glänzende Columbit von Sukkula ergab das spec. Gew. 5,75 und die Zusammensetzung :

Nb_2O_3	SnO_2 *)	FeO	MnO	Summe
79,27	0,82	17,18	3,42	100,69

*) Mit Wolframsäure.

Etwas zersetzter Columbit I. von Laurinmäki (spec. Gew. 6,11); II. von Pennikoja (spec. Gew. 5,61) ergab bei der Analyse :

	Nb_2O_3	SnO_2	CuO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	Summe
I.	80,96	1,79	1,05	0,90	10,06	4,74	Spur	99,50
II.	81,70	1,87	0,28	2,71	9,26	3,91	Spur	99,73.

(1) Jahresber. f. 1857, 682. — (2) Jahresber. f. 1862, 753.

Als Ainalit bezeichnet Nordenskjöld ein in kleinen Drusen bei Pennikoja und Sukkula vorkommendes, oft mit Tantalit verwechseltes Mineral, welches Zinn- und Unterniobsäure (vielleicht auch Tantalsäure) in isomorpher Mischung enthalte.

Ainalit.

E. Bechi (1) bezeichnet ein in den borsäureführenden Suffionen von Travala in Toskana vorkommendes wasserhaltiges schwefelsaures Ammoniak, in welchem das Ammoniak theilweise durch Magnesia und Eisenoxydul ersetzt ist, als Boussingaultit. Die Krystalle seien dem Mascagnin sehr ähnlich.

Sulfate. Boussingaultit.

C. Weinhold (2) beschreibt einige mit dem Cölestin von Jena angestellte Versuche, welche zu dem Resultat führten, daſs der färbende Bestandtheil dieses Minerals nicht phosphors. Eisenoxydul, sondern, wie schon Stromeyer annahm, eine organische Substanz ist.

Cölestin.

Pisani (3) hat ein von N. S. Maskelyne (4) im Thonschiefer von Cornwall aufgefundenes und als Langit bezeichnetes basisch-schwefels. Kupferoxyd analysirt. Das Mineral bildet grünlichblaue krystallinische Krusten mit kleinen kurzen, dem gerade rhombischen System angehörenden Krystallen. Härte 3,5; spec. Gew. etwa 3,05.

Langit.

	SO_3	CuO	CaO	MgO	HO	Summe
gef.	16,77	65,92	0,83	0,29	16,19	100,00
ber.	17,06	67,59	—	—	15,35	100,00.

Die der vorstehenden procentischen Zusammensetzung entsprechende Formel $4 CuO, SO_3 + 4 HO$ unterscheidet sich von der des Brochantits durch einen Mehrgehalt von 1 Aeq. Wasser; ein von Berthier untersuchter amorpher

(1) Compt. rend. LVIII, 583; Bull. soc. chim. [2] II, 42; Chem. Centr. 1864, 783. — (2) Arch. Pharm. [2] CXIX, 4; Chem. Centr. 1865, 142. — (3) Compt. rend. LIX, 633; Instit. 1864, 322; Bull. soc. chim. [2] III, 286; Phil. Mag. [4] XXVIII, 403; J. pr. Chem. XCIV, 320; Jahrb. Min. 1865, 324. — (4) Phil. Mag. [4] XXVII, 316.

Brochantit aus Mexico zeigt denselben Wassergehalt wie der Langit.

Ein in den Gruben von El-Cobre (Wüste Atacama) reichlich sich findendes, glasglänzendes, in der Structur dem faserigen Malachit ähnliches basisches Kupfersulfat ergab bei einer von Domeyko (1) ausgeführten Analyse die nachstehende, ebenfalls der Formel des Langits entsprechende Zusammensetzung :

SO_3	CuO	HO	Gangart	Summe
15,8	68,5	13,5	2,4	100,2.

Devillin.

Neben dem Langit findet sich in Cornwall ein anderes, von Pisani (2) als Devillin bezeichnetes, basisches Kupfersulfat, welches sich durch seine hellere Farbe und seine seideglänzende blätterige Textur unterscheidet. Es entspricht nach Pisani's Analyse der Formel 3(CuO, CaO, FeO), SO_3 + 3HO :

SO_3	CuO	CaO	FeO	HO	Summe
23,65	51,01	7,90	2,77	16,60	101,93.

Brochantit.

Pisani (3) giebt ferner an, dafs gemeinschaftlich mit den vorstehenden Kupfersulfaten auch Brochantit in kleinen smaragdgrünen, glasglänzenden Krystallen von nachstehender Zusammensetzung vorkomme :

SO_3	CuO	(FeO, ZnO)	CaO	HO	Summe
17,2	68,8	1,0	0,8	13,2	101,0.

Pisani berechnet hieraus die Formel 4CuO, SO_3 + 3HO (4). A. H. Church (5) stellt indessen, auf Grund einer erneuten Analyse des Minerals von demselben Fundort, die Formel 2CuO, $2SO_3$ + 5(CuO, HO) auf. Diese letztere verlangt :

(1) In der S. 826 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. LIX, 813; Instit. 1864, 362; Bull. soc. chim. [2] III, 422; Jahrb. Min. 1865, 477. — (3) In der S. 838 angef. Abhandl. — (4) Im Original (Compt. rend. LIX, 913) steht, offenbar in Folge eines Druckfehlers, die Formel 4CuO, $3SO_3$ + 3HO. — (5) Chem. News XI, 61.

	CuO	SO_3	HO	Summe
gef.	69,00	19,21	11,79	100,00
ber.	68,98	19,85	11,17	100,00.

Nickelvitriol.

R. Fulda (1) untersuchte einen in Riechelsdorf neben Kupfernickel vorkommenden und allem Anschein nach aus diesem entstandenen Nickelvitriol. Das als muschelige, faserige und haarförmige Varietät sich findende, leicht verwitternde Mineral ist rein smaragdgrün, von muscheligem Bruch, deutlichem Glasglanz, bei faserigen und haarförmigen Stücken in Seidenglanz übergehend. Spec. Gew. = 2,004; Härte etwa 2,2. Die Analyse, A. von Körner, B. von Fulda, gab die nachstehenden, der Formel NiO, SiO_3, HO + 6 HO entsprechenden Zahlen :

	NiO	SO_3	HO	AsO_5	Summe
A.	26,59	28,42	44,83	0,24	100,08
B.	26,76	28,54	44,43	0,27	100,00
NiO, SO_3 + 7 HO	26,69	28,47	44,84	—	100,00.

Karphosiderit.

F. Pisani (2) untersuchte den Karphosiderit von Grönland. Derselbe bildet strohgelbe, nierenförmige Massen, von der Härte 4 und dem spec. Gew. 2,728. Es ist ein mit Sand und etwas Gyps gemengtes basisch-schwefels. Eisenoxyd von der Formel 4 Fe_2O_3, 5 SO_3 + 12 HO.

	SO_3	Fe_2O_3	MnO	Sand	Gyps	HO	Summe
gef.	25,52	40,00	Spur	10,78	9,03	14,67	100,00
ber.	31,82	49,88	—	—	—	18,30	100,00.

Fibroferrit.

Ein in den Gruben von Pallières (Gard) in strohgelben faserigen Massen vorkommendes basisch-schwefels. Eisenoxyd ist nach Pisani's (3) Analyse identisch mit dem Fibroferrit von Chili (4). Die nachstehende Zusammensetzung entspricht der Formel 3 Fe_2O_3, 5 SO_3 + 30 HO :

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 213; Bull. soc. chim. [2] III, 68. — (2) Compt. rend. LVIII, 242; Bull. soc. chim. [2] I, 457; J. pr. Chem. XCII, 376; Chem. Centr. 1864, 702; Jahrb. Min. 1864, 623. — (3) Compt. rend. LIX, 911; Bull. soc. chim. [2] III, 287; J. pr. Chem. XCIV, 503; Jahrb. Min. 1865, 328. — (4) Jahresber. f. 1864, 864.

SO_3	Fe_2O_3	CaO	HO	Summe
29,72	33,40	Spur	36,88	100,00.

Jarosit.

Ferber (1) fand für den schon von Richter (2) analysirten Jarosit der Sierra Almagrera die der Formel $KO, SO_3 + 5 Fe_2O_3, SO_3 + 10 HO$ entsprechende Zusammensetzung :

SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	KO	NaO	HO	Summe
31,76	1,25	49,24	5,90	0,80	11,25	100,33.

Carbonate. Parisit.

A. Damour und H. Sainte-Claire-Deville (3) haben den schon von Bunsen (4) untersuchten Parisit von Musso (Neu-Granada) nochmals analysirt, um die relative Menge von Ceroxydul, Didym- und Lanthanoxyd zu ermitteln. Die befolgte Trennungsmethode ist S. 703 beschrieben. Das spec. Gew. des Parisits ist = 4,358; er ist unschmelzbar vor dem Löthrohr und seine Härte liegt zwischen der des Apatits und Fluorins. Die Analyse ergab die nachstehende, der Formel $2(CeO, CO_2) + (^1/_2 DiO, ^1/_2 LaO)CO_2 + (CaCe)Fl$ entsprechende Zusammensetzung:

	CO_2	CeO	DiO	LaO	CaO	MnO	CaFl	CeFl	Summe
gef.	23,48	42,52	9,58	8,26	2,85	Spur	10,10	2,16	98,95
ber.	24,61	40,27	10,44	10,14	—	—	14,54	—	100,00.

Oolithischer Kalk.

A. H. Church (5) hat nachgewiesen, dafs der blaue oolitische Kalk (*forest marble*) in den inneren dunkleren Parthieen bis zu 16 pC. Zweifach-Schwefeleisen als färbenden Bestandtheil enthält, welches in den heller gefärbten äufseren Schichten in Eisenoxydhydrat und Gyps übergegangen ist.

Sphärosiderit.

In dem Bohrloch eines Brunnens zu St. Petersburg fand sich in der Tiefe von 393 bis 459 Fufs ein dichtes grau-

(1) Aus der berg- und hüttenmänn. Zeitung XXIII, 10 in Jahrb. Min. 1864, 362. — (2) Jahresber. f. 1853, 845. — (3) Compt. rend. LIX, 270; Instit. 1864, 269; Bull. soc. chim. [2] II, 339; Chem. News X, 230; Jahrb. Min. 1865, 238; J. pr. Chem. XCV, 448. — (4) Ann. Ch. Pharm. LIII, 147; Berzelius' Jahresber. XXVII, 333. — (5) Chem. Soc. J. [2] II, 379; im Ausz. Chem. News X, 234; J. pr. Chem. XCIV, 188.

braunes, stellenweise 1 bis 4 Fufs mächtiges Eisenerz, welches Pusyrewsky (1) als einen thonigen Sphärosiderit mit einem Gehalt von etwa 84 pC. kohlens. Eisenoxydul erkannte.

Massieu (2) hat in den Gruben von Pontpéan (Dep. d'Ille-et-Vilaine) ein amorphes wasserhaltiges Eisenoxydulcarbonat aufgefunden, welches nach Malaguti's Analyse der Formel FeO, CO_2 + HO entspricht. Es enthielt :

CO_2	FeO	HO	Sand	Summe
26,56	43,80	12,64	17,00	100,00.

Das Mineral ist weifs, erdig, wenig veränderlich und durch Säuren in der Kälte kaum zersetzbar.

Malachit.

Aus wiederholten Winkelmessungen an gut ausgebildeten Malachitkrystallen hat V. von Lang (3) für die von Ihm gewählte Grundform das Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,7823 : 1 : 0,4036 abgeleitet, welches Er für genauer hält als das früher angegebene (4). Den schiefen Axenwinkel a : c fand Er jetzt = 89°57′.

Phosphate. Allgemeines.

G. Suckow (5) erkannte mittelst molybdäns. Ammoniak in dem von Pyromorphit begleiteten Bleiglanz von Przibram, im Arseneisen von Andreasberg, Arsenkies von Joachimsthal, Arsenfahlerz von Freiberg, Glanzkobalt von Skutterud, Speifskobalt von Johanngeorgenstadt, Chloanthit von Grofscamsdorff, Rothnickelkies von Marienberg, Nickelarsenkies von Lobenstein, sowie auch in einem von Vivianit begleiteten Magnetkies von Bodenmais einen zwischen 0,8 und 1,5 pC. schwankenden Gehalt an Phosphor, aus dessen Anwesenheit Er die Bildung der Phosphate durch Oxydation erklärt.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. VII, 474. — (2) Compt. rend. LIX, 238; J. pharm. [3] XLVI, 196. — (3) Phil. Mag. [4] XXVIII, 502. — (4) Jahresber. f. 1863, 835. — (5) Arch. Pharm. [2] CXX, 34; Zeitschr. für die gesammten Naturw. XXII, 276; XXIII, 10.

Pyromorphit. Gelber Pyromorphit von Badenweiler (sog. Mimetesit) ergab bei Seidel's, von F. Sandberger (1) mitgetheilter Analyse A. für stark durchscheinende, hell wachsgelbe Krystalle, B. für dunkel orangegelbe, kugelige Stücke :

	PbO	CaO	PO_5	AsO_5	Cl	Summe
A.	77,46	2,40	16,11	0,66	2,64	99,27
B.	77,45	2,45	15,88	0,69	nicht bestimmt	—

Prasin. A. H. Church (2) fand für den 1,05 bis 6,97 pC. Malachit enthaltenden Prasin von Libethen (Ungarn) die nachstehende, der Formel $3\,CuO, PO_5 + 3\,CuO + 3\,HO$ entsprechende Zusammensetzung, wonach Er das Mineral als chemisch identisch mit Phosphorochalcit betrachtet.

	CuO	PO_5	HO	Summe
gef.	71,16	19,63	8,82	99,61
ber.	70,87	21,01	8,04	100,00.

Delvauxit. Church (3) leitet ferner aus erneuten Bestimmungen des Wassergehalts für den Delvauxit von Lüttich die Formel $2\,Fe_2O_3, PO_5 + 3\,HO$ (bei 100° getrocknet) ab. Beim Glühen verliert das lufttrockene Mineral 16,9 pC. Wasser.

Dufrenit. Dufrenit (Grüneisenstein) aus Bayern enthält nach Church's (4) Bestimmung 10,55 pC. Wasser, ebenfalls entsprechend der Formel $2\,Fe_2O_3, PO_5 + 3\,HO$.

Evansit. D. Forbes (5) untersuchte ein anfangs mit Allophan verwechseltes, in Ungarn als Incrustation in den Drusenräumen des Brauneisensteins vorkommendes und *Evansit* genanntes Mineral. Es ist amorph, nieren- oder traubenförmig, farblos oder milchweiſs, zuweilen mit einem Stich ins Gelbe oder Blaue, durchsichtig bis durchscheinend, von halbmuscheligem glänzendem Bruch. Härte 3,5 bis 4; spec. Gew. im Mittel 1,939. Die Analyse des in Säuren völlig löslichen, fluorfreien Minerals ergab nachstehende,

(1) Jahrb. Min. 1864, 222. — (2) Chem. News X, 217. — (3) Chem. News X, 145. — (4) Chem. News X, 157. — (5) Phil. Mag. [4] XXVIII, 341; Zeitschr. Chem. 1865, 40; J. pr. Chem. XCV, 316; Chem. Centr. 1865, 752.

der Formel $3\,Al_2O_3, PO_5 + 18\,HO$ entsprechende Zusammensetzung :

	HO	PO_5	Al_2O_3	SiO_3	Summe
gefunden	39,29	18,42	40,05	1,39	99,15
	41,18	19,01	38,36	1,45 *)	100,00
	39,37	19,73	41,51 *)	1,39	100,00
berechnet	41,89	18,36	39,75	—	100,00

*) Aus dem Verlust berechnet.

Triplit.

Fr. v. Kobell (1) untersuchte den Triplit von Schlaggenwald in Böhmen, unter Bestimmung des Fluorgehalts nach der S. 696 beschriebenen Methode. Das fettartig glänzende, vor dem Löthrohr leicht zu einer stahlgrauen magnetischen Kugel schmelzbare Mineral ist braunroth oder braun und in dünnen Stücken bisweilen so durchsichtig, dafs mit dem Stauroscop die doppelte Strahlenbrechung zu beobachten ist; gröfsere Stücke zeigen zwei unvollkommene, rechtwinkelig sich schneidende Spaltungsrichtungen. Spec. Gew. = 3,77. Die Analyse führte zu der allgemeinen Formel $RFl + RO, PO_5$, oder speciell annähernd $(Fe^3/_6\,Mg^2/_6\,Ca^1/_6)Fl + 3\,(^2/_3\,MnO, ^1/_3\,FeO), PO_5$:

	PO_5	MnO	FeO	Fe	Ca	Mg	Fl	Summe
gef.	33,85	30,00	19,86	5,54	1,57	1,83	8,10	100,75
ber.	32,71	32,15	16,59	6,44	1,53	1,84	8,75	100,01.

Für den nach v. Kobell's Bestimmung 7 pC. Fluor enthaltenden Triplit von Limoges und den Zwieselit von Bodenmais berechnet sich die Formel $3\,RFl + 4\,(3\,RO, PO_5)$.

Monazit.

R. Hermann (2) fand bei einer erneuten Analyse des Monazits (3), unter Anwendung der S. 704 beschriebenen Scheidungsmethode der Thorerde von den Basen der Cergruppe, die nachstehende, der Formel 2 (3 ThO,

(1) J. pr. Chem. XCII, 385; Jahrb. Min. 1865, 324; Bull. soc. chim. [2] III, 67. — (2) J. pr. Chem. XCIII, 109; Jahrb. Min. 1865, 287. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1215; f. 1857, 687.

PO_5) + 3 (3 RO, PO_5) entsprechende Zusammensetzung (RO = CeO, LaO, DiO, CaO) :

PO_5	ThO	(CeO, LaO, DiO)	CaO	SnO_2	HO	Summe
28,15	32,42	35,85	1,55	Spur	1,50	99,47

Der Monazit findet sich, aufser in Nordamerika, am häufigsten in Rufsland, in der Nähe von Miask im Ilmengebirge, eingewachsen in Granit oder auf Granatgängen in einzelnen, bisweilen 100 Gran schweren Krystallen, von dem spec. Gew. 5,142.

Calaït. A. H. Church (1) fand bei der Analyse eines rein blauen, halbdurchscheinenden Calaïts von Nichabour in Persien (Härte = 5,5, spec. Gew. = 2,75) die nachstehende Zusammensetzung, aus welcher Er (nach Abzug der als phosphors. Salz vorhandenen Oxyde des Eisens, Mangans und Kupfers) für das reine Mineral die schon früher angenommene Formel Al_2O_3, PO_5, HO + Al_2O_3, 3 HO berechnet :

FeO	MnO	CuO	Al_2O_3	PO_5	HO	Summe
2,21	0,36	5,27	40,19	32,86	19,34	100,23.

Callaïs. A. Damour (2) hat ein dem orientalischen Türkis (Calaït), dem Peganit, Variscit und Fischerit nahestehendes wasserhaltiges Thonerdephosphat untersucht. Dasselbe wurde von der polymathischen Gesellschaft von Morbihan bei Mané-er-H'roek in Lockmariaquer in einem celtischen Grabe gefunden. Es sind durchbohrte und polirte eiförmige Körner von der Gröfse einer Linse bis zu der eines Taubeneies. Die Farbe ist apfelgrün bis smaragdgrün, mit weifser und bläulicher Marmorirung oder dunkeln Streifen und Flecken. Das durchscheinende Mineral ist härter als Kalkspath, wird aber leicht von Stahl geritzt; der Bruch ist compact wie der des Wachses, das Pulver weifs, das spec.

(1) Chem. News X, 290. — (2) Ann. ch. phys. [4] IV, 117; Compt. rend. LIX, 936; Instit. 1864, 388; Chem. News X, 296; Jahrb. Min. 1865, 475.

Gew. 2,50 bis 2,52. Beim Erhitzen verliert es noch unter der Rothglühhitze Wasser und wird undurchsichtig, chocoladebraun und leicht zerreiblich; vor dem Löthrohr ist es unschmelzbar. Die Analyse ergab nachstehende, der Formel $Al_2O_3, PO_5 + 5 HO$ entsprechende Zusammensetzung :

	PO_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO	CaO	MnO	Sand	Summe
gef.	42,58	29,57	1,82	23,62	0,70	Spur	2,10	100,39
ber.	42,39	30,75	—	26,86	—	—	—	100,00.

Damour vermuthet, dafs der schon von Plinius unter dem Namen *Callaïs* als blafsgrün beschriebene Edelstein mit dem von Ihm untersuchten Mineral (und nicht mit dem himmelblauen Türkis) identisch sei und schlägt demgemäfs den Namen *Callaïs* für dasselbe vor.

Sombrerit.

A. Julien (1) widerspricht der von T. L. Phipson (2) geäufserten Ansicht, dafs der Sombrerit ein Mineral von bestimmter Zusammensetzung sei. Derselbe wechsle in seiner Structur, wie in seinem Gehalt an phosphors. Kalk und anderen Bestandtheilen. Phipson (3) beharrt dagegen bei Seiner Meinung, sofern Er auch bei weiteren Analysen des Sombrerits stets im Wesentlichen dieselben Bestandtheile und in denselben Mengen gefunden habe. Der Sombrerit stehe, da er keine Harnsäure enthalte, in keiner Beziehung zum Guano. Die Coprolithe von Cambridge enthalten nach Phipson 65 pC., die von Suffolk 56 pC. phosphors. Kalk und in einem fossilen Holz aus dem Grünsand der Insel Wight fand Er eine 70 pC. phosphors. Kalk entsprechende Menge Phosphorsäure.

Omalius d'Halloy (4) sowie auch Dewalque (5) haben über ein von Dor bei Ramelot in Condroz (Belgien)

(1) Chem. News IX, 16. — (2) Jahrb. f. 1862, 764. — (3) Chem. News IX, 28; Chem. Centr. 1864, 590. — (4) Instit. 1864, 366. — (5) Ebendas. 367.

beobachtetes Vorkommen von phosphors. Kalk berichtet. Das nur spärlich sich findende Mineral bildet gelblichweifse, derbe oder blätterige Massen, welche neben Limonit und Quarz in einem gelblichen Thon eingebettet sind. Die von Dor ausgeführte Analyse ergab in 100 Th. :

$3CaO, PO_5$	CaO, CO_2	CaFl	Fe_2O_3	Thon u. Sand	Verlust *)
69,15	9,77	4,00	3,32	9,65	4,11

*) Wasser, Chlor und organische Substanz.

Chloride und Jodide. Bleioxychlorojodür.

Domeyko (1) untersuchte ein Bleioxychlorojodür, welches in einer etwa 10 Meilen von dem Hafen von Paposo (Atacama) entfernten Grube in nicht unbeträchtlicher Menge aufgefunden worden ist. Es bildet schön schwefelgelbe bis citronengelbe, amorphe Krusten, die in einer Dicke von 1 bis 2 MM. Bleiglanz überziehen und von diesem häufig durch eine weifse oder bläuliche, kupferhaltige Substanz getrennt sind. Beim Erhitzen schmilzt das gelbe Mineral wie Hornsilber, unter Verlust der Farbe und unter Entwickelung von (etwa 10 pC.) Jod. Die Analyse ergab :

PbCl	PbJ	PbO	SO_3	CaO	Fe_2O_3 *)	X **)	Summe
22,8	18,7	47,1	2,5	1,7	1,6	3,7	98,1

*) Thonerdehaltig. — **) Gangart.

Für die reine Verbindung berechnet Domeyko hieraus die Formel $2(PbCl^2/_3\ J^1/_3) + 3PbO$.

Organoïde. Tasmanit.

A. H. Church (2) bezeichnet ein am Merseyflufs in Tasmanien vorkommendes, 1862 in London unter dem Namen *„resiniferous shale"* ausgestellt gewesenes Mineral organischen Ursprungs als *Tasmanit.* Die organische Substanz bildet kleine Schuppen oder Scheiben, welche zu einem Betrag von 30 bis 40 pC. zwischen den Schichten eines Thonerde und Eisenoxyd enthaltenden Gesteins eingebettet sind, von dem sie durch Behandlung des Pulvers

(1) In der S. 826 angef. Abhandl. — (2) Phil. Mag. [4] XXVIII, 465; Chem. News X, 279; Jahrb. Min. 1865, 480; Zeitschr. Chem. 1865, 187.

Tasmanit.

mit starker Salzsäure getrennt werden. Der hierbei unangegriffen bleibende, durchscheinende, röthlichbraune Tasmanit hat das spec. Gew. 1,18, die Härte 2 und einen muscheligen Bruch. Alkalien, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und andere Kohlenwasserstoffe sind ohne lösende Wirkung; Salpetersäure wirkt langsam oxydirend, unter Bildung von Schwefelsäure; Vitriolöl entwickelt unter Verkohlung viel Schwefelwasserstoff. Bei der trockenen Destillation bilden sich ölartige und feste, nach canadischem Petroleum riechende Producte. An der Luft verbrennt die Substanz leicht mit rufsender Flamme und widrigem Geruch. Die Analyse führte (nach Abzug von 8 bis 12 pC. aus Kieselsäure, Thonerde und etwas Eisenoxyd bestehender Asche) zu nachstehender, der Formel $C_{40}H_{62}O_2S$ entsprechenden Zusammensetzung:

	C	H	O	S	Summe
gef.	79,84	10,41	4,94	5,32	100,00
ber.	79,20	10,24	5,28	5,28	100,00.

Church bringt den Tasmanit in Beziehung zum Retinit; beide enthalten mit nachstehenden Formeln eine dem Benzoyl homologe Atomgruppe:

Schwefelbenzoyl	Tasmannit	Retinit
$2\ C_7H_5O, S$	$2\ C_{20}H_{31}O, S$	$2\ C_{20}H_{31}O, O + H_2O$.

Euosmit.

C. W. Gümbel (1) bezeichnet ein Erdharz aus einem Braunkohlenlager bei Thumsenreuth in der bayerischen Oberpfalz als Euosmit. Dasselbe kommt theils in braungelben, pulverigen Massen, theils in festen derben Stücken von dem Aussehen des gewöhnlichen Fafspechs vor. Es hat das spec. Gew. 1,2 bis 1,5, riecht angenehm nach Rosmarin und Kampher, schmilzt bei 77°, verbrennt mit stark leuchtender Flamme und unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs, löst sich völlig in Alkohol und Aether und hat, nach Wittstein's Analyse, eine der Formel $C_{24}H_{29}O_2$ entsprechende procentische Zusammensetzung.

(1) Jahrb. Min. 1864, 10.

Bitumen.

A. Terreil (1) fand in einem schwarzen, mit dem Geruch nach schwefliger Säure verbrennenden Asphalt von der Küste von Cambojo (Siam) in 100 Th. :

Kohle	Theer und flüchtige Oele	Saures Wasser	Gas	Asche
59,20	6,50	18,40	13,29	2,61.

Hatchettin und Ozokerit.

Wagner (2) beschreibt das Vorkommen des Hatchettins in der Steinkohlengrube zu Wettin; Schubert (3) das des Ozokerits im Karpathensandstein Galiziens.

Pseudomorphosen.

Tschermak (4) hat, im Anschluſs an Seine früheren Mittheilungen (5), nachstehende Pseudomorphosen beschrieben :

1. Von Zinnstein nach Quarz. Das dem Stannit von Breithaupt (6) nahestehende Mineral von St. Agnes in Cornwall, mit deutlich erkennbarer Beimengung von Quarz, enthielt (spec. Gew. 3,67) :

SiO_3	SnO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Summe
54,4	44,1	1,2	Spur	99,7.

2. Faseriger Eisenocher nach braunem Glaskopf. Das auf dichtem Brauneisenstein aus Sibirien befindliche pseudomorphe Mineral ergab die dem Limonit entsprechende Zusammensetzung (spec. Gew. 3,97) :

SiO_3	Fe_2O_3	HO	Summe
0,4	84,2	15,2	99,8.

Der wahrscheinlich als Pseudomorphose nach Göthit zu betrachtende Xanthosiderit von Ilmenau besteht, nach einer Wiederholung der früher von Schmidt (7) ausgeführten Analyse, aus :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	HO	X*)	Summe
1,4	0,4	78,0	1,3	0,2	0,2	14,8	3,1	99,4

*) Unlösliches.

(1) In der S. 825 angef. Abhandl. — (2) Jahrb. Min. 1864, 687. — (3) Aus der berg- und hüttenmänn. Zeitung XXIII, 308 in Jahrb. Min. 1864, 854. — (4) Wien. Acad. Ber. XLIX (1. Abth.), 330; im Ausz. Jahrb. Min. 1864, 479; 1865, 84. — (5) Jahresber. f. 1863, 849. — (6) Jahresber. f. 1854, 819; vgl. auch Jahresber. f. 1862, 769. — (7) Jahresber. f. 1851, 763.

Pseudomorphosen.

3. Eisenkies nach Eisenglanz, auf einem wie zersetzter Quarztrachyt aussehenden Gestein von Felsobanya (Ungarn).

4. Veränderter Vivianit. Ein in zerbrechlichen, scharf ausgebildeten Krystallen von der Form des Vivianits auf einem eisenschüssigen Gestein sitzendes, dem Beraunit Breithaupt's verwandtes Mineral ergab (spec. Gew. 2,95) :

PO_5	Fe_2O_3	NaO	HO	Summe
30,5	55	1,5	14	101

5. Das schon früher (1) erwähnte, im antiken grünen Porphyr des Val Camonica vorkommende gelblichgrüne Umwandlungsproduct von Feldspathkrystallen bezeichnet Tschermak als Chlorolithin. Er fand dafür das spec. Gew. 2,89 und die Zusammensetzung A.; für die bläulichgrüne Grundmasse das spec. Gew. 2,92 und die Zusammensetzung B.; woraus sich ergiebt, dafs der Chlorolithin nicht (wie früher angenommen) dem Vosgit, wohl aber dem von Delesse (2) untersuchten veränderten Labrador von Laconien nahe steht :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A.	47,3	22,2	9,8	8,6	0,7	3,3	4,6	2,7	99,2
B.	56,0	13,5	15,5	7,0	0,3	1,1	5,1	2,3	100,8.

6. Calcit nach Feldspath, am Grünstein von Dillenburg.

7. Biotit nach Hornblende, am Magnesiaglimmer vom Radhausberg bei Gastein (3).

8. Voigtit nach Biotit; im Kaliglimmer (Muscovit) von Newhampshire (N. Amerika).

6. Klinochlor, Diopsid und Granat, nach Vesuvian im Chloritschiefer von Slatoust und Achmatowsk. —

(1) Jahresber. f. 1862, 770. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1183. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 772.

Pseudomorphosen.

R. Blum (1) beschreibt eine Pseudomorphose von Epidot und Quarz nach Fassaït; G. Laube (2) eine solche von Chlorit nach Strahlstein.

(1) Jahrb. Min. 1864, 41. — (2) Aus dem Jahrb. der geol. Reichsanstalt XIV, 8 in Jahrb. Min. 1864, 477.

Chemische Geologie.

Allgemeines. Structur der Gesteine.

H. Vogelsang (1) hat in einer Abhandlung über die mikroscopische Structur der Schlacken und über die Beziehungen der Mikrostructur zur Genesis der krystallinischen Gesteine eine Reihe von, an die früheren von Sorby (2), Bryson (3) und Zirkel (4) sich anschliefsenden Beobachtungen niedergelegt, aus welchen Er folgert, dafs zwar das Auftreten von Flüssigkeitsporen neben mineralischen Einschlüssen, vorzüglich neben Einschlüssen von Grundmasse des betreffenden Gesteins, so wie das Vorherrschen von Flüssigkeitsporen in einzelnen Mineralien alle Beachtung verdiene, aber dafs auch die Mikrostructur der Mineralien eine vielseitige Deutung zulasse und mit diesen Beobachtungen die Frage nach der Entstehung und Ausbildung der krystallinischen Gesteine keineswegs als abgeschlossen zu betrachten sei.

Achat.

E. Reusch (5) hat über die optischen Eigenschaften, so wie über die wahrscheinliche Entstehungsweise des Achats Mittheilungen gemacht, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

(1) Pogg. Ann. CXXI, 101. — (2) Jahresber. f. 1858, 674; f. 1861, 1046. — (3) Jahresber. f. 1861, 1045. — (4) Jahresber. f. 1863, 855. — (5) Pogg. Ann. CXXIII, 94.

Gesteinsuntersuchungen. Silicatgesteine des Fassathals.

Bezüglich eines (vorläufigen) Berichts von Th. Scheerer (1) über krystallinische Silicatgesteine des Fassathals und benachbarter Gegenden Südtyrols verweisen wir auf die keinen kürzeren Auszug gestattende Abhandlung.

Vulkanische Gesteine von Madeira und Porto-Santo.

H. Cochius (2) hat nachstehende vulkanische Gesteine von Madeira und Porto-Santo untersucht, um zu ermitteln, ob dieselben, ähnlich wie die Gebirgsarten Islands und wahrscheinlich des armenischen Vulkansystems, aus trachytischer und pyroxenischer Normalmasse gebildet seien. Die untersuchten, in der Tabelle nach ihrem Gehalt an Kieselsäure geordneten Gesteine sind : I. Trachyt von Porto-Santo (Pico da Castello); dunkelgraue, sehr compacte Grundmasse mit zahlreichen Einmengungen von Feldspath (Sanidin) und Hornblende. II. Trachyt von Madeira (Thal von Porto da Cruz); hellgraue feinkörnige Grundmasse mit metallisch glänzenden Punkten, schwarzen augitartigen Körnern und einzelnen kaolinartigen Feldspaththeilchen; leicht zerbröckelnd und ziemlich zersetzt. III. Trachyt von Porto-Santo (Gipfel des Pico de Facho); bräunliche compacte Grundmasse mit zahlreichen Krystallen von Sanidin und Hornblende. IV. Trachyt von Porto-Santo (Pico de Baixo); hellgraue, rauhe Grundmasse mit zahlreichen kleinen Feldspathkrystallen. V. Trachydolerit von Porto-Santo (aus den Gängen der westlichen Hügelkette); hellgraue, feinkörnige Grundmasse mit sparsamen Einmengungen von Sanidin und Augit. VI. Trachydolerit von Madeira (Porto da Cruz); dunkelgraue, feinkörnige Grundmasse mit weifsem Feldspath und augitartigen Körnern. VII. Trachydolerit von Madeira (Rabaçal); überwiegend basaltische, lichtgraue Grundmasse mit zahlreichen Olivinkörnern. VIII. Basalt von Madeira (Arrebentao); dunkelgraue, dichte Grundmasse mit vielen

(1) Jahrb. Min. 1864, 385. — (2) J. pr. Chem. XCIII, 129.

Augit- und Olivinkörnern. IX. Basalt von Madeira (Caminho novo); wie der vorige. X. Basalt von Madeira (Ribeira de S. Jorge, unfern der Lignitschicht); dicht, dunkel und sehr compact.

Vulkanische Gesteine von Madeira und Porto Santo.

	Spec. Gew.	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Summe	X *)
III.	2,62	69,30	18,19	4,00	2,01	0,52	Spur	5,98	100	0,58
IV.	2,89	66,99	16,20	3,95	0,77	1,91	2,78	7,40	100	2,60
I.	2,50	64,65	19,24	5,18	4,22	0,90	2,58	3,28	100	0,9
II.	2,57	61,57	16,96	9,65	4,05	0,80	3,32	3,65	100	2,79
V.	2,43	56,49	22,08	5,11	5,49	3,00	2,06	5,77	100	1,89
VII.	2,92	56,40	21,47	12,46	2,39	1,82	Spur	5,46	100	3,35
VI.	2,83	54,07	13,65	17,17	4,99	0,26	4,27	5,59	100	1,17
VIII.	2,88	53,88	19,83	9,42	5,13	3,55	Spur	8,19	100	0,66
IX.	2,97	46,26	20,40	12,83	9,89	6,09	Spur	4,53	100	0,96
X.	3,04	44,01	21,81	14,60	9,93	5,12	0,57	3,96	100	3,00

*) Glühverlust.

Durch Vergleichung der vorstehenden Zahlen mit den Analysen der isländischen Gesteine kommt Cochius zu dem Resultat, dafs zwar die basenreicheren Gesteine von Madeira und Porto-Santo (mit Ausnahme der noch basischeren, thonerdereichen Basalte IX und X) zum Theil sich in der Zusammensetzung den entsprechenden Gebilden Islands nähern, die säurereichsten aber bei weitem noch nicht den Kieselerdegehalt der isländischen Gesteine von normaltrachytischer Zusammensetzung erreichen. Die trachytischen und trachydoleritischen Gesteine enthalten alle erheblich weniger Kalk und Magnesia (und entsprechend mehr Thonerde, Eisenoxydul oder Alkalien) als die Mischung von gleichem Kieselsäuregehalt, welche durch Verschmelzung der beiden Normalmassen entstehen würde. Einen Schlufs auf die Natur der Gesteinsquellen oder die Zusammensetzung der Normalmassen, aus welchen die vulkanischen Gebilde der Azoren, Canarien- und Madeira-Inseln entstanden sind, gestatten die mitgetheilten Analysen demnach nicht.

Eruptivgesteine von Java.

O. Prölls (1) hat eine Anzahl von Eruptivgesteinen

(1) Jahrb. Min. 1864, 426.

Eruptivgesteine von Java.

von der Insel Java untersucht. I. Dolerit von dem Vulkan Tangkuban prau; rauchgraue basaltische Grundmasse, Krystalle von Augit und Labradorit enthaltend. II. Von den Hornblendekrystallen befreite Grundmasse eines Dolerits von demselben Fundort. III. Blaugrauer, dichter Basalt mit gelblichgrünem Olivin von dem Berg Gunung Slamat. IV. Poröse, fast glasige Lava, den Basalt III. überlagernd. V. Lava von den Abhängen des Gunung Slamat, nur Spuren von Augit und Olivin enthaltend. VI. Trachydoleritisches Gestein vom Gunung Merapi, aus feinkörnigem Oligoklas, Hornblende und einem überwiegenden feldspathigen Gemengtheil bestehend. VII. Aelteres Eruptivgestein vom Gunung Patua, in der dichten, hellgrauen Grundmasse kleine Krystalle von Labradorit und Hornblende, wahrscheinlich auch Oligoklas enthaltend. VIII. Hellbraunes, den Palagonittuffen verwandtes und wie diese durch rasches Erhitzen in einen weißen zeolithartigen und in einen schwarzen augitischen Bestandtheil zerlegbares Gestein (nach Abzug von 19,5 pC. in Salzsäure unlöslichen Rückstandes). IX. Weiße erdige, wahrscheinlich an Ort und Stelle durch Einwirkung von Säuren zersetzte Substanz :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HCl	HO	Summe
I.	52,11	15,19	14,33	7,41	3,48	0,82	2,32	—	3,93	99,59
II.	49,44	19,73	11,61	11,77	4,68	0,41	2,56	—	0,45	100,65
III.	53,47	29,86		9,69	4,64	0,35	1,96	—	0,03	100,00
IV.	52,97	16,94	12,24	7,89	4,34	0,09	5,23	—	—	99,70
V.	49,47	18,04	13,19	11,84	5,40	0,48	2,07	—	—	100,46
VI.	57,60	20,58	8,76	6,66	1,70	1,46	3,04	—	—	99,95
VII.	58,84	17,09	10,61	7,03	3,90	0,83	2,12	—	—	100,42
VIII.	37,57	15,18	13,07*)	6,02	5,58	2,17	0,79	—	19,60	100,00
IX.	42,96	28,93	5,31*)	0,34	0,15	0,07	0,31	0,84	20,71	100,71

*) Eisenoxyd.

Lava von Teneriffa.

Lava vom letzten Ausbruch (1789) des Pico de Teyde auf Teneriffa ergab nach W. Laszczynski's (1) Analyse :

(1) Jahrb. Min. 1864, 456.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
51,76	16,64	14,06	8,15	3,21	1,31	4,98	100,11.

Eruptivgesteine von Canada.

T. S. Hunt (1) hat, als Fortsetzung Seiner Abhandlung über den chemischen und mineralogischen Zusammenhang metamorphischer Gesteine (2), „Beiträge zur Lithologie" veröffentlicht, worin Er die Classification und Nomenclatur krystallinischer Gesteine bespricht und außerdem die Resultate Seiner Untersuchungen über die eruptiven Gesteine von Canada mittheilt. Der Bericht über den chemischen Theil dieser Untersuchungen findet sich bei den betreffenden Gesteinen.

Porphyr.

Einem längeren, keinen Auszug gestattenden Aufsatz von H. Laspeyres (3), „Beitrag zur Kenntniſs der Porphyre und petrographische Beschreibung der quarzführenden Porphyre in der Umgegend von Halle an der Saale", entnehmen wir nur die nachstehenden Analysen : I. Jüngerer Porphyr vom Mühlberge bei Schwärtz; spec. Gew. 2,5829. II. Grundmasse des jüngeren Porphyrs vom Mühlberge :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	KO	NaO	X*)	Summe
I.	72,241	13,685	3,055	0,946	0,661	0,129	5,238	2,945	1,258	100,117
II.	74,409	13,388	3,082	1,380	0,501	0,297	4,176	3,267	1,048	101,548

*) Glühverlust. In beiden Gesteinen fanden sich Spuren von Baryt, Phosphorsäure, Lithion und Titansäure.

Für die mineralogische Zusammensetzung des Porphyrs I. und der Grundmasse II. berechnet Laspeyres in 100 Th. :

	Quarz	Orthoklas	Oligoklas
I.	26,866	42,788	30,346
II.	29,196	37,781	33,023.

Augitporphyr.

G. Werther (4) fand bei einer Analyse des (etwas verwitterten) Augitporphyrs von Molignow (Seisser Alp) :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	KO
32,08	7,42	0,32	25,19	21,67	5,66	3,48	4,14.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 248; XXXVIII, 91, 174. — (2) Jahresber. f. 1863, 856. — (3) Zeitschr. der deutschen geolog. Gesellsch. XVI, 367; Jahrb. Min. 1865, 331. — (4) In der S. 681 angef. Abhandl.

Orthophyr.

Ein von beigemengtem Orthoklas und Quarz sorgfältig befreiter, im Syenit von Grenville (bei Montreal, Canada) vorkommender Orthophyr (Orthoklasporphyr) enthält nach einer Analyse von T. S. Hunt (1) :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO	NaO	X *)	Summe
72,20	12,50	3,70	0,90	3,88	5,30	0,60	99,08

*) Glühverlust.

Dolerit.

T. S. Hunt (2) untersuchte ferner verschiedene Dolerite (Anorthosite) aus Canada mit nachstehendem Resultat. I. Aelterer Dolerit (Grünstein) von Grenville; feinkörnig, dunkelgrün, grünlich-weifsen Feldspath, Augitkörner, bisweilen auch Glimmer und Schwefelkies enthaltend. II. Neuerer Dolerit von Grenville; grauschwarz, sehr feinkörnig, von kohlens. Kalk durchdrungen, etwas Ilmenit, Sphen und Glimmer enthaltend (nach der Behandlung mit verdünnter Säure). III. Dolerit von Montarville; neben Feldspath, Olivin (S. 835), Augit (S. 836), Ilmenit und Magnetit enthaltend (nach der Entfernung des etwa 55 pC. betragenden Olivins durch Säuren und Alkalien) :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverl.	Summe
I.	50,35	17,35	12,50	10,19	4,93	0,69	2,28	0,75	99,04
II.	52,20	18,50	10,00	7,34	4,17	2,14	2,41	2,50	99,26
III.	49,35	18,92	4,51 *)	18,36	6,36	2,50 **)		—	100,00

*) Eisenoxydul. — **) Als Verlust.

Granit.

Th. Scheerer (3) fand A. für einen feinkörnigen, B. für einen grobkörnigen Granit von Karlsbad die nachstehende, im Kieselsäuregehalt mit dem rothen Gneufs des Erzgebirges übereinstimmende Zusammensetzung :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3 *)	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
A.	74,87	12,00	2,73	1,09	0,26	5,73	2,46	99,14
B.	74,30	14,50	1,78	0,50	0,16	5,76	2,31	99,31

*) Auch Eisenoxydul enthaltend.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 93. — (2) Ebendas. 174. — (3) Aus der berg- und hüttenmänn. Zeitung XXIII, 414 in Jahrb. Min. 1865, 244.

Die Differenz im Thonerde-, Eisen- und Kalkgehalt erklärt sich durch den gröfseren Reichthum des grobkörnigen Granits an Glimmer.

Luxulian.

Ein im Kirchspiel Luxulion bei Lostwithiel in Cornwall vorkommendes, Luxulian genanntes Mineral ist nach Pisani (1) ein porphyrartiger Granit, in welchem der Glimmer durch dunkelgrüne strahlige Nadeln von Turmalin ersetzt ist.

Melaphyr.

Werther (2) theilt die nachstehenden genaueren Analysen der schon im Jahresber. für 1861, S. 1071 erwähnten Melaphyre mit. A. Melaphyr von Hrabacow; B. von Kostialow (Woleschkathal); C. von Stransko bei Liebstadt; D. von Tabor bei Gitschin:

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	X*)
A.	51,98	16,27	4,88	8,24	7,84	5,85	1,20	3,30	2,71
B.	54,14	18,06	8,12	5,87	5,20	3,80	2,25	1,44	6,35
C.	56,20	15,26	7,74	5,09	9,50	8,21	2,70	0,62	—
D.	49,97	15,64	6,40	6,08	8,60	4,85	1,75	3,81	2,08

*) Glühverlust.

Basalt.

A. Madelung (3) hat die im Basalt und Chrysolith von Hotzendorf durch Verwitterung vor sich gehenden Metamorphosen verfolgt. Der ursprünglich schwarze oder graugrüne, zahlreiche Olivinkrystalle, sowie Adern von kohlens. Kalk enthaltende Basalt (von dem spec. Gew. 2,66 und der Zusammensetzung A.) geht nach und nach in eine weiche, braungraue oder gelblichbraune Masse (von dem spec. Gew. 2,62 und der Zusammensetzung B.) über; die unveränderten Olivinkrystalle haben das spec. Gew. 2,724 und die Zusammensetzung C.; die aus dem braunen Umwandlungsproduct (B.) das spec. Gew. 2,698 und die Zusammensetzung D.:

(1) Compt. rend. LIX, 918; J. pr. Chem. XCIV, 504; Jahrb. Min. 1865, 477. — (2) In der S. 681 angef. Abhandl. — (3) Aus d. Jahrb. der geol. Reichsanstalt in Jahrb. Min. 1864, 628.

Basalt.

	SiO_2	CO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO	Summe
A.	33,74	10,28	14,11	3,76	14,59	16,18	7,29	99,95
B.	32,07	10,97	14,59	6,82	12,11	14,26	8,67	99,49
C.	48,55	16,23	20,40	2,50	4,03	5,50	4,40	101,61
D.	40,09	18,54	24,87	1,88	7,13	4,69	4,39	100,59.

C. Bischof (1) bestimmte die absolute und relative Menge der im festen und verwitterten Basalt vom Rückersberg bei Oberkassel enthaltenen Alkalien. Es ergaben 100 Th.: I. fester, unangegriffener Basalt aus dem unteren Theil des Steinbruchs, im Mittel dreier an verschiedenen Stellen gesammelten Proben; II. gelbgrauer, sehr zersetzter und durchlöcherter Basalt (Mittelglied zwischen I. und III.); III. Basalterde, die Oberfläche des Rückersbergs in geringer Mächtigkeit bedeckend, im Mittel dreier Proben :

	In Salzsäure löslich			Durch Aufschlufs des Rückstandes mit Flufssäure		Im Ganzen	
I.	26,40 pC.; worin	KO	0,24	KO	0,19	KO	0,43
		NaO	1,49	NaO	1,02	NaO	2,51
II.	18,33 pC.; worin	KO	0,14	KO	0,28	KO	0,42
		NaO	0,54	NaO	1,26	NaO	1,80
III.	16,7 pC.; worin	KO	0,06	KO	0,29	KO	0,35
		NaO	0,15	NaO	1,43	NaO	1,59.

Demnach ist die Menge des in Salzsäure Löslichen im festen Basalt bedeutend gröfser als in der Basalterde und auch im durchlöcherten Basalt; ebenso ist der salzs. Auszug des festen Basalts reicher an Alkalien, als der der Basalterde. Im Ganzen zeigt sich mit zunehmender Verwitterung eine Abnahme der Alkalien, während bezüglich des relativen Verhältnisses mit fortschreitender Verwitterung eine Zunahme der Kalimenge stattfindet.

Diorit. Diorit von Suhl enthält nach Werther's (2) Analyse:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	LiO
50,56	0,83	21,26	5,59	5,57	6,35	4,17	3,61	0,87	Spur.

(1) J. pr. Chem. XCIII, 267. — (2) In der S. 681 angef. Abhandl.

Grauwacke.

Malaguti (1) fand in 2 Kilogrm. eines, den Untergrund des Ackerbodens in der Umgegend von Rennes bildenden und die Fruchtbarkeit beim Tiefpflügen sehr erhöhenden gelblichen brüchigen Grauwackeschiefers 11,5 Grm. in Wasser löslicher Substanzen von nachstehender Zusammensetzung in 100 Th. :

CaO, SO_3	CaCl + MgCl	NaCl	KCl	Stickstoffsaure organ. Substanz	X *)
4,38	1,76	76,20	6,52	8,54	2,60.

*) Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Verlust.

Aus 2 Kilogrm. eines grauen Talkschiefers, der nur einen geringen Einflufs auf die Fruchtbarkeit des überlagernden Bodens ausübte, konnten dagegen nur 0,926 löslicher Substanzen (hauptsächlich aus kohlens. Kalk und Magnesia mit Spuren von Alkalisalzen bestehend) ausgezogen werden.

Phonolith.

Ein die Trachyte von Lachine (Canada) begleitender Phonolith von dem spec. Gew. 2,414 besteht nach T. S. Hunt's (2) Untersuchung aus einem in der Zusammensetzung zwischen Natrolith und Analcim die Mitte haltenden Zeolith (36 bis 46 pC.), aus natronreichem Feldspath (45 bis 55 pC.), kohlens. Kalk (3,6 bis 4,3 pC.), kohlens. Eisenoxydul (3,5 bis 3,7 pC.) und kohlens. Magnesia (0,3 bis 0,5 pC.).

Tonalit.

G. vom Rath (3) untersuchte das eigenthümliche, nach dem Monte Tonale „Tonalit" genannte Gestein des Adamello-Gebirges in Tyrol. Der Tonalit enthält in körnigem Gemenge als wesentliche Bestandtheile einen triklinen Feldspath, Quarz, Biotit und Hornblende, von accessorischen Gemengtheilen Orthoklas, Orthit, Titanit und Magneteisen. Die normale Tonalitmasse vom Aviosee ergab das spec. Gew. 2,724 und die Zusammensetzung A.;

(1) Compt. rend. LVIII, 1136; Instit. 1864, 211. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 101. — (3) Beiträge zur Kenntnifs der eruptiven Gesteine der Alpen, in der Zeitschr. der deutschen geolog. Gesellsch. XVI, 249; im Ausz. Jahrb. Min. 1864, 718.

der weifse trikline Feldspath das spec. Gew. 2,695 bis 2,676 und die Zusammensetzung B. (1; 2):

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A.	66,91	15,20	6,45	3,73	2,35	0,86	3,33	0,16	98,99
B. 1	56,79	28,48	—	8,56	—	0,34	6,10	0,24	100,51
B. 2	58,15	26,55	—	8,66	0,06	6,28		0,30	100,00.

Dunit.

Ein als Dunit bezeichneter körniger, gelblich- bis graulichgrüner Olivinfels vom Dunberge bei Nelson (Neuseeland) ergab nach von Hochstetter (1) mitgetheilten Analysen Reuter's (I.) und Madelung's (II.) vollkommen die Zusammensetzung des Olivins:

	SiO_3	MgO	FeO*)	HO	Summe
I.	42,80	47,38	9,40	0,57	100,15
II.	42,69	46,90	10,09	0,49	100,17.

*) Mit Spuren von Nickel.

Felsittuff.

W. Eras (2) untersuchte verschiedene Felsittuffe vom Zeisigwalde bei Chemnitz mit nachstehendem Resultat. A. Bläulich-röthlichweifs; spec. Gew. 2,812. B. Grünlichweifs; spec. Gew. 3,025. C. Berggrün; spec. Gew. 2,879. D. Bläulich-röthlichgrauer dichter Thonstein aus dem Kreuzbruch; spec. Gew. 2,764:

	HO	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO	NaO	MgO	Summe
A.	1,37	75,16	12,43	3,63	Spur	6,24	1,62	—	100,45
B.	1,58	76,37	13,94	3,18	Spur	4,59	1,07	—	100,63
C.	1,85	61,82	28,30		—	6,04	1,95	—	99,96
D.	0,63	77,40	74,78		Spur	6,54	1,15	0,15	100,65.

Syenit und Granulit.

F. Zirkel (3) analysirte den Syenit des Plauenschen Grundes bei Dresden und den Granulit von Rofswein (Sachsen). Der Syenit ist ein quarzfreies grobkörniges Gemenge von fleischrothem Orthoklas und schwarzer Hornblende, mit hier und da eingesprengtem Titanit. Spec. Gew. 2,730.

(1) Aus der Zeitschr. der deutschen geolog. Gesellsch. XVI, 341 in Jahrb. Min. 1865, 94. — (2) Jahrb. Min. 1864, 672. — (3) Pogg. Ann. CXXII, 621; Jahrb. Min. 1865, 242.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO*)	TiO_2	Summe
59,83	16,85	7,01	4,48	2,61	6,57	2,44	1,29	Spur	101,08

*) Glühverlust.

Aus dem Kieselsäuregehalt und dem spec. Gew. berechnet Zirkel für den Syenit eine mittlere Zusammensetzung von 70 pC. Orthoklas und 30 pC. Hornblende. — Der graulichweiſse, schieferige Granulit zeigt auf dem Querbruch eine aus Feldspath bestehende, sehr feinkörnige Masse mit eingesprengten Quarzkörnchen, zahlreichen blaſsröthlichen Granaten und einzelnen Körnchen von hellblauem Cyanit. Spec. Gew. 2,687.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO*)	Summe
69,94	10,05	4,66	2,41	1,60	5,94	3,30	0,98	98,88

*) Glühverlust.

Serpentinfels.

A. Streng (1) fand den Serpentinfels von Neurode in Schlesien bezüglich der äuſseren Eigenschaften wie der Zusammensetzung fast vollständig übereinstimmend mit dem von Harzburg (2). Der Serpentinfels von Neurode ergab (nach Fickler's Analyse) die Zusammensetzung A. (spec. Gew. 2,88); der neben Serpentin und Magneteisen als Gemengtheil darin enthaltene Feldspath (Anorthit) ergab (nach Streng's Analyse) die Zusammensetzung B., analog der des von v. Rath (3) analysirten Labradors von Neurode :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A.	41,13	13,56	2,19	6,19	6,72	22,52	0,88	0,96	8,30	102,40
B.	45,05	30,00	1,97	—	16,71	1,29	0,48	1,86	3,13	100,49.

Streng berechnet aus der Durchschnittsanalyse A., daſs das Gestein 40 pC. Anorthit und 62 pC. Serpentin und Magneteisen enthalte. Er vermuthet, gestützt auf eine Analyse des s. g. Labradors aus dem Uebergangsgestein von Neurode, daſs derselbe kein reiner Labrador, sondern, wie auch die Feldspathe des Serpentinfels von Neurode, ein Gemenge von Labrador mit Anorthit sei.

(1) Jahrb. Min. 1864, 257. — (2) Jahresber. f. 1862, 795. — (3) Jahresber. f. 1855, 944.

Gabbro.

M. Websky (1) kommt durch eine optische Untersuchung der Krystalle, welche sich in dem Gabbro von Neurode in Schlesien finden, zu der Ansicht, dafs das weifslichgraue, von v. Rath (2) als Labrador betrachtete Feldspathmineral dem Anorthit nahe stehe, während das grüne augitartige Mineral als Diallag, die bräunlichen, lamellenartigen, metallisch-schillernden Einschlüsse dagegen als ächter Hypersthen bezeichnet werden müfsten.

Schillerfels.

C. W. C. Fuchs (3) untersuchte den zu Schriesheim an der Bergstrafse unter ähnlichen Verhältnissen wie am Harz vorkommenden Schillerfels. Das Gestein bildet eine dunkelgrüne dichte Masse mit porphyrartig eingesprengten Schillerspathindividuen. Spec. Gew. 2,82.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
41,44	6,63	13,87	6,30	7,20	18,42	0,93	0,24	5,60	100,63.

Fuchs vermuthet, dafs der Schillerfels von Schriesheim, wie der nahe verwandte Serpentinfels des Harzes, aus einem sehr feinkörnigen Gemenge von Anorthit mit dichtem Schillerstein oder Serpentin und Schillerspath oder Protobastit bestehe, welchem noch Magneteisen innig beigemengt ist.

Talkschiefer.

G. Werther (4) hat die im Jahresber. f. 1861, 1081 angeführte Analyse des Talkschiefers von Zöptau bezüglich des Gehalts an Eisenoxydul und Alkalien vervollständigt. Derselbe enthält :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	KO, NaO	X*)
58,28	4,43	5,79	1,51	29,85	1,49	2,60

*) Glühverlust.

(1) Zeitschr. der deutschen geolog. Gesellsch. XVI, 530. — (2) Jahresber. f. 1855, 999. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 258; Jahrb. Min. 1864, 326. — (4) In der S. 681 angef. Abhandl. — Die im Jahresber. f. 1861, 1081 unter C. mitgetheilte Analyse bezieht sich auf den Talkschiefer von Fahlun und die unter B. auf den Talkschiefer von Zöptau.

Urthonschiefer.

Für den im Jahresber. f. 1861, 1080 erwähnten Urthonschiefer vom Oppafall (Altvater) theilt Werther (1) nachstehende, bezüglich der Alkalien genauer ermittelte Zusammensetzung mit :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	X*)
62,85	13,41	5,28	4,16	1,90	0,99	2,80	2,50

*) Glühverlust.

Wasseruntersuchungen. Meerwasser.

Roux (2) ermittelte das spec. Gew., den Chlor- und den Salzgehalt des von Capitain Guerin an verschiedenen Punkten des Oceans geschöpften Meerwassers mit nachstehendem Resultat :

Datum	Breite	Länge	Spec. Gew.	Chlor in 100 Th.	Salze in 100 Th.
8. August 1861	45° 03′ N.	7° 37′ W.	1,02870	2,015	3,678
9. „ „	46 06 N.	8 20 W.	1,02774	1,969	3,590
23. „ „	26 26 N.	24 20 W.	1,02882	2,034	3,710
24. „ „	25 03 N.	24 42 W.	1,02790	1,969	3,592
26. „ „	20 40 N.	26 46 W.	1,02770	1,969	3,592
27. „ „	18 38 N.	27 47 W.	1,02870	2,021	3,682
1 Sept. 1861	13 57 N.	27 28 W.	1,02875	2,015	3,672
2 „ „	13 37 N.	27 22 W.	1,02772	1,969	3,591
3 „ „	12 22 N.	26 58 W.	1,02770	1,969	3,592
6 „ „	7 38 N.	22 32 W.	1,02731	1,942	3,542
7 „ „	6 30 N.	20 50 W.	1,02872	2,021	3,684
8 „ „	5 57 N.	21 49 W.	1,02699	1,928	3,506
16 „ „	8 06 S.	27 25 W.	1,02810	1,995	3,640
17 „ „	10 59 S.	27 59 W.	1,02860	2,021	3,688
21 „ „	22 54 S.	28 02 W.	1,02860	2,021	3,682
22 „ „	24 54 S.	26 20 W.	1,02796	1,982	3,626
23 „ „	26 41 S.	23 28 W.	1,02780	1,942	3,540
24 „ „	28 23 S.	20 55 W.	1,02828	2,002	3,648
28 October 1861	28 47 S.	52 15 O.	1,02819	1,988	3,630
29 „ „	26 26 S.	53 58 O.	1,02840	2,008	3,660
30 „ „	23 40 S.	54 10 O.	1,02778	1,969	3,588

(1) In der S. 681 angef. Abhandl. — (2) Ann. ch. phys. [4] III, 441.

Quell-, Brunnen- und Flufswasser.

C. Weltzien (1) ermittelte nach dem S. 698 angegebenen Verfahren den Salpetersäuregehalt der von Horizontalwasser gespeisten Brunnenwasser von Carlsruhe. Die nachstehenden Zahlen geben den Gehalt von je 1 Liter des Wassers an $N\Theta_5$ in Grm. an. I. Brunnen im Hof des Polytechnikums; II. Brunnen am westlichen Eingang des Polytechnikums; III. Brunnen vor dem mineralogischen Cabinet; IV. Brunnen vor der Wohnung des Secretärs der Anstalt. V. Brunnen vor dem neuen Laboratorium. VI. Brunnen aus dem Hause, Carlsstrafse 47 :

	I.			II.		III.		IV.	V.	VI.
$N\Theta_5$	0,095	0,093	0,097	0,214	0,197	0,207	0,204	0,155	0,105	0,0485.

Sämmtliche Wasser enthalten auch geringe, nicht bestimmbare Mengen von salpetrigs. Salz, aber weder Ammoniaksalze noch stickstoffhaltige organische Substanzen. In den laufenden Brunnen von Carlsruhe, deren Wasser aus einer $^1/_2$ Meile entfernten Quelle stammt, finden sich kaum nachweisbare Spuren von salpeters. Salzen, woraus der Einflufs der Bevölkerung auf das Vorkommen dieser Salze im Horizontalwasser ersichtlich ist.

E. Péligot (2) hat in dem aus der Seine und dem Ourcq-Kanal stammenden Pariser Trinkwasser organische stickstoffhaltige Substanzen aufgefunden. Versetzt man dieses Wasser mit einer Lösung von Metallsalzen (Eisenchlorid (3), schwefels. Eisenoxydul oder -oxyd, salpeters. Silber oder -Blei, schwefels. Kupfer) in nicht zu grofser Menge, so entstehen mehr oder weniger reichliche Niederschläge, deren Zusammensetzung nach der Quantität des zugesetzten Metallsalzes wechselt, aber immer organische

(1) In der S. 698 angef. Abhandl. — (2) Ann. ch. phys. [4] III, 218; Bull. soc. chim. [2] II, 406; im Ausz. Compt. rend. LVIII, 729; Instit. 1864, 129; Bull. soc. chim. [2] I, 454; J. pr. Chem. XCV, 365; Chem. News IX, 224. — (3) Eisenchlorid ist nach Péligot ein sehr wirksames Desinfectionsmittel; es zerstört augenblicklich den Geruch sumpfigen oder fauligen Wassers.

Quell-, Brunnen- und Flusswasser.

Substanz einschliefst; bei Anwendung überschüssiger Metallsalze bilden sie sich nicht. Der durch Eisenchlorid gefällte Niederschlag betrug, wenn eine dem Salzgehalt des Wassers gleiche Menge von Eisenchlorid zugesetzt worden war, im trocknen Zustande 0,094 bis 0,131 Grm. vom Liter und enthielt Fe_2O_3, 3 HO 77,5 pC; organische Substanz 4,8 pC.; an die organische Substanz gebundenes Eisenoxyd 17,7 pC. Die organische Substanz kann diesem Niederschlag durch Behandlung mit Kalilauge entzogen und aus der braunen kalischen Lösung durch Säuren wieder abgeschieden werden; sie enthält in diesem Zustande 3 bis 3,5 pC. Stickstoff. Im Wasser scheint dieselbe als Eisenverbindung durch Vermittelung der Kohlensäure gelöst zu sein, sofern sowohl die durch andere Metallsalze gebildeten Niederschläge, als der bei der Sättigung der freien Kohlensäure des Wassers mit Natronlauge gefällte kohlens. Kalk neben der organischen Substanz immer Eisenoxyd enthalten. In gröfserer Menge und in einer zur Untersuchung geeigneteren Form stellte Péligot diese organische Verbindung dar durch Fällen des Wassers mit salpeters. Blei (auf 1 Liter 0,2 bis 0,4 Grm.), Lösen des aus kohlens., schwefels. und basisch-salpeters. Blei und der organischen Bleiverbindung bestehenden Niederschlages in verdünnter Salpetersäure und fractionirte Fällung mit Kalkmilch. Der gelbliche, nach der Abscheidung des basisch-salpeters. Blei's gefällte Niederschlag enthielt 65,7 pC. Bleioxyd und 34,3 pC. organische Substanz, welche die Zusammensetzung C 53,1; H 2,7; O 41,8; N 2,4 pC. (bei einer anderen Darstellung 3,0 pC. N) ergab. Péligot betrachtet diese Verbindung als der Quellsäure analog. — In den aus der Kreideformation bei Havre stammenden Quellwassern, welche reich an unorganischen Salzen sind, konnte Derselbe keine organische Substanz auffinden und die vergleichende Untersuchung des Seinewassers von verschiedenen Stellen führte Ihn zu dem Schlufs, dafs ein Theil der Mineral-

Quell-, Brunnen- und Flußwasser.

salze durch die organische Materie gefällt wird und daß demnach mit der Zunahme der letzteren der Härtegrad des Wassers abnimmt, woraus weiter folgt, daß die bloße Bestimmung der Härte eines Wassers kein genügendes Kriterium für dessen Brauchbarkeit als Trinkwasser liefert. — Péligot hat bei dieser Untersuchung die Beobachtung gemacht, daß organischer Detritus sich in fließendem Wasser weniger schnell zersetzt, als gewöhnlich angenommen wird. Es gelang Ihm, aus Seinewasser, das in der Nähe der Kloakenmündungen, wie aus solchem, das 100 Meter unterhalb derselben geschöpft war, durch Eindampfen, Ausziehen mit absolutem Alkohol und Dialysiren des Auszugs krystallisirten Harnstoff zu isoliren.

Ueber die Ausdehnung, bis zu welcher das Wasser der *Seine* durch den Zufluß der Kloaken von Paris verunreinigt und zum Gebrauch als Trinkwasser untauglich wird, liegt eine ausführliche Untersuchung von F. Boudet (1) vor. Als Maßstab für die relative Reinheit des Wassers benutzte Derselbe dessen Ammoniakgehalt, welcher nach Boussingault's Verfahren (2) bestimmt, in reinerem, am pont d'Ivry und am pont d'Asnières geschöpften Stromwasser 0,03 bis 0,08 Milligrm., in dem bisher als Trinkwasser benutzten, stromabwärts geschöpften und viel weniger tauglichen theilweise bis zu 2,70 Milligrm. im Liter betrug.

Robinet (3) hat mittelst des im Jahresber. f. 1863, 665 erwähnten Apparats den Gehalt des Pariser Regenwassers, des Wassers der Seine, des Ourcq-Kanals und verschiedener Brunnen an gasförmigen Bestandtheilen ermittelt. Bezüglich der Ergebnisse verweisen wir auf die Abhandlung.

(1) Ann. ch. phys. [4] II, 288. — (2) Jahresber. f. 1853, 657. — (3) J. pharm. [3] XLVI, 321.

Quell-, Brunnen- und Flufswasser.

H. C. Dibbits (1) hat, unter Befolgung des von Engelbach (2) angegebenen Verfahrens zur Auffindung kleiner Mengen von kohlens. Strontian und Baryt neben viel kohlens. Kalk, spectral-analytische Untersuchungen mit einer Anzahl niederländischer Brunnen- und Flufswasser angestellt. Er fand in sämmtlichen Wassern Lithion und Strontian, aber (mit Ausnahme des Maaswassers) keinen Baryt. Im Wasser der Meeres- und Flufs-Alluvia (Rhein, Yssel, Maas), in dem der Dünen-Gegenden so wie im Wasser aus dem Diluvium auf der Grenze des tertiären Terrains in der Provinz Overyssel fand sich relativ viel Lithion, im Wasser aus Torfmooren etwas weniger und im Wasser aus dem Nord- und dem Süd-Diluvium nur wenig Lithion. Mit den kohlens. alkalischen Erden aus 1 Liter Meerwasser oder mit Kesselstein aus Meerwasser erhält man ein sehr deutliches Strontiumspectrum, aber kein Baryumspectrum, während das letztere mit Kesselstein aus dem Wasser der Maas zu beobachten ist. Im Rheinwasser läfst sich wohl Lithion und Strontian, aber (selbst im Verdampfungsrückstand von 1632 Liter) kein Cäsium, Rubidium oder Baryum nachweisen.

Mineralwasser. Deutsche.

Die Elisabethenquelle zu Homburg vor der Höhe hat nach der Untersuchung von R. Fresenius (3) die Temperatur 10°,6, das spec. Gew. 1,01140 bei 19° und enthält (neben Spuren von Cäsiumoxyd, Rubidiumoxyd, Thonerde, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Antimonoxyd, Arsensäure, Borsäure, Fluor, Salpetersäure, flüchtigen organischen Säuren, nicht flüchtigen organischen Stoffen, Stickgas, Sumpfgas und Schwefelwasserstoff) in 1000 Th. :

(1) J. pr. Chem. XCII, 38; Chem. Centr. 1865, 18. — (2) Jahresber. f. 1862, 588. — (3) J. pr. Chem. XCII, 456.

Mineralwasser. Deutsche.

Chlornatrium . .	9,86090	Kohlens. Kalk .	1,51161
Chlorkalium . .	0,34627	Kohlens. Magnesia .	0,02835
Chlorlithium . .	0,02168	Kohlens. Eisenoxydul	0,02317
Chlorammonium . .	0,02189	Kohlens. Manganoxydul	0,00152
Chlorcalcium . .	0,66737	Phosphors. Kalk .	0,00094
Chlormagnesium . .	0,72886	Kieselsäure . .	0,02635
Jodmagnesium . .	0,00008	Summe	13,29731
Brommagnesium . .	0,00286	Halbgeb. Kohlensäure	0,68933
Schwefels. Kalk . .	0,01680	Freie Kohlensäure	1,95059 *)
Schwefels. Baryt .	0,00100		
Schwefels. Strontian .	0,01776		

*) In 1000 CC. = 1069,6 CC.

Das aus der Quelle mit dem Wasser ausströmende Gas ist fast reine Kohlensäure; es enthält in 100 Vol. 99,89 Vol. Kohlensäure (nebst sehr wenig Schwefelwasserstoff) und 0,11 Vol. Stickgas (nebst sehr wenig Sumpfgas). — Der aus der Quelle sich absetzende Ocher enthält (neben Spuren von Nickeloxydul, Zinkoxyd, Manganoxydul, Schwefelsäure, Strontian, Fluor und Titansäure) in 100 Th. :

Fe_2O_3	CuO	BaO	CaO	MgO	Al_2O_3	PO_5	AsO_5	SiO_3	CO_2	HO	Al_2O_3 [1]	Fe_2O_3 [1]	SiO_3 [1]
63,34	0,05	0,15	4,00	0,15	0,74	0,48	0,08	0,37	4,64	14,11	1,09	0,16	10,89

[1]) In Salzsäure unlöslich.

Die aus den mittleren und unteren Lagen des fränkischen Muschelkalks entspringende Schwefelquelle zu Rothenburg an der Tauber enthält nach v. Bibra's Analyse (1), neben unwägbaren Mengen von Lithion, Ammoniak, Thonerde, Phosphorsäure, Salpetersäure und organischer Materie, in 1000 Th. (Temperatur 11,52°; spec. Gew. 1,0017) :

Kohlens. Kalk . .	0,1300	Kohlens. Eisenoxydul	0,0114
Kohlens. Magnesia .	0,0108	Kieselerde . .	0,0110
Schwefels. Kalk . .	1,1004	Summe	1,6374
Schwefels. Magnesia .	0,0851	Kohlensäure (frei und	
Chlormagnesium . .	0,0284	halbgebunden) .	0,1508 *)
Schwefels. Kali . .	0,1196	Schwefelwasserstoff .	0,0181 **)
Schwefels. Natron .	0,1457		

*) = 81,58 CC. — **) = 8,19 CC.

(1) J. pr. Chem. XCII, 214.

Mineralwasser. Deutsche.

L. Meyer (1) untersuchte die Thermen von Landeck in der Grafschaft Glatz. Das spec. Gew. des Wassers ist nahezu das des reinen Wassers; im Mittel = 1,00002. Ein Liter der nachstehenden Quellen enthält in Grammen:

	Georgen-quelle	Marien-quelle	Wiesen-quelle	Mariannen-quelle
Temperatur	29°	28°,5	27°	20°
Chlorkalium	0,0022	0,0085	0,0080	0,0025
Chlornatrium	0,0061	0,0078	0,0072	0,0062
Jodnatrium	Spur	Spur	Spur	Spur
Schwefelwasserstoff	0,0006	0,0010	0,0011	0,0007
Natriumsulfhydrat	0,0012	0,0012	0,0010	0,0020
Schwefels. Natron	0,0687	0,0768	0,0822	0,0728
Zweifach-kohlens. Natron	0,0764	0,0647	0,0647	0,0716
Zweifach-kohlens. Kalk	0,0047	0,0101	0,0119	0,0106
Zweifach-kohlens. Magnesia	0,0005	0,0020	0,0012	0,0019
Zweifach-kohlens. Eisenoxydul, Phosphors. Kalk	Spur	Spur	Spur	Spur
Kieselsäure	0,0338	0,0395	0,0485	0,0395
Kiesels. Natron	0,0120	0,0193	0,0236	0,0188
	0,2062	0,2254	0,2394	0,2216
Absorbirter Stickstoff in CC. (bei 0° u. 0,76 M.)	18,85	17,9	19,6	19,3.

W. Stein und C. Bley (2) untersuchten die Mineralquellen zu Augustusbad bei Radeberg. Dieselben enthalten in 1 Pfund (= 7860 Gran) neben Spuren von Phosphorsäure, Thonerde, Mangan, Kupfer, Zinn, Blei, Ameisensäure und harzartiger organischer Substanz, in Granen:

	Stollen-quelle	Stahl-quelle	Salz-quelle	Tiefe Quelle	Soda-quelle	Moor-quelle
Spec. Gew.	1,0005	1,0005	1,0005	1,0004	1,0002	1,0001
Kieselsäure	0,186	0,146	0,138	0,158	0,173	0,158
Quells. Eisenoxydul	0,352	0,584	0,496	0,485	0,525	0,364
Kohlens. Eisenoxydul	0,071	—	—	—	0,105	0,029
Kohlens. Magnesia	0,088	0,091	0,125	0,200	0,102	0,092
Kohlens. Kalk	0,128	0,277	0,170	0,241	0,085	0,266
Schwefels. Kalk	0,081	0,209	0,329	0,156	0,088	0,092
Schwefels. Kali	0,024	0,049	0,013	0,016	0,024	0,004
Kohlens. Natron	—	—	—	—	0,019	—
Chlornatrium	0,077	0,039	0,125	0,085	0,055	0,007
	1,007	1,395	1,396	1,286	1,176	1,007

(1) J. pr. Chem. XCI, 1; Chem. Centr. 1864, 607. — (2) Arch. Pharm. [2] CXIX, 1; Chem. Centr. 1865, 144.

Mineralwasser. Deutschland.

M. Zängerle (1) untersuchte das Wasser der Heilquelle zu Tiefenbach im Allgäu. Dasselbe hat die Temperatur 8,75°, das spec. Gew. 1,00032 bei 18° und enthält in 1000 Th. (neben Spuren von kohlens. Eisenoxydul und bors. Natron):

Chlorkalium	0,005425	Kieselsäure	0,006600
Chlornatrium	0,026051	Organ. Substanz	0,022262
Jodnatrium	0,000215	Nicht flüchtige Best.	0,484728
Kohlens. Natron	0,345487	Halbgeb. Kohlensäure	0,157113
Kohlens. Lithion	0,000781	Freie Kohlensäure	0,169774
Kohlens. Kalk	0,016500	Schwefelwasserstoff	0,001029
Kohlens. Magnesia	0,011502		

Gottlieb (2) fand in der Klausenquelle und Constantinsquelle zu Gleichenburg in Steiermark (in ersterer neben Spuren von Strontian, in letzterer neben Spuren von Mangan, Baryt, Strontian und organischer Substanz) in 10,000 Th.:

	Constantinsquelle	Klausenquelle
Einfach-kohlens. Kali	0,5608	—
Einfach-kohlens. Natron	25,1216	0,1464
Einfach-kohlens. Lithion	0,0491	—
Schwefels. Kali	—	0,0695
Schwefels. Natron	0,7950	0,1100
Phosphors. Natron	0,0170	0,0148
Chlornatrium	18,5181	0,0019
Einfach-kohlens. Baryt	0,0021	—
Einfach-kohlens. Kalk	3,5486	0,2357
Einfach-kohlens. Magnesia	4,7420	0,0590
Einfach-kohlens. Eisenoxydul	0,0848	0,1087
Einfach-kohlens. Manganoxydul	0,0063	—
Phosphors. Thonerde	0,0079	0,0098
Kieselsäure	0,6348	0,7127
Summe	54,0266	1,4685
Kohlensäure halbgebunden	14,6961	0,2472
Kohlensäure frei	22,6610	18,5966.

(1) J. pr. Chem. XCII, 394. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 251; im Ausz. J. pr. Chem. XCI, 252; Chem. Centr. 1864, 815; Instit. 1864, 258.

J. Mitteregger (1) untersuchte die nachstehenden Mineralquellen Kärnthens : I. Sauerbrunnen bei der Linselmühle im Lavantthale; II. Schwefelquelle bei St. Leonhard im Lavantthale; III. Vitusquelle in St. Veit; IV. Schwefelquelle bei St. Nicolai im Liserthale; V. Karlbad ober Gmünd. Nach den Analysen enthalten 1000 Th. des Wassers :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Temperatur	12°,5	11°,25	11°	10°	8°,75
Spec. Gewicht	1,006045	1,00143	1,00058	1,000152	1,000108
Schwefels. Kali	0,874	—	—	—	—
Chlornatrium	3,108	0,081	0,189	0,021	0,054
Kohlens. Natron	22,975	—	—	—	—
Kohlens. Magnesia	1,386	0,061	1,066	0,241	0,081
Kohlens. Kalk	4,055	1,250	1,750	1,681	0,740
Kohlens. Eisenoxydul	0,362	0,256	0,029	—	—
Schwefels. Kalk	—	0,048	0,510	0,172	0,036
Thonerde	0,064	0,020	0,025	0,029	0,020
Kieselsäure	0,370	0,820	0,090	0,030	0,015
Organ. Substanz	0,330	—	0,127	0,265	0,420
Kohlensäure frei	22,366	0,298	7,682	0,510	0,794
Kohlensäure halbgeb.	12,184	0,676	2,678	0,845	0,386
Schwefelwasserstoff	—	0,088	—	0,016	—
Summe	68,969	3,403	14,076	3,760	2,446

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Verhältnisse der Heilquellen von Carlsbad hat L. F. Bley (2) veröffentlicht.

P. Bolley (3) hat (in Verbindung mit H. O. Meister) das Mineralwasser von Knutwyl im Kanton Luzern (A) und (in Verbindung mit H. Kinkelin) das Mineralwasser von Fideris in Graubündten (B) untersucht. Die Analyse ergab für ein Liter Wasser an festen Bestandtheilen in Grm., an freier Kohlensäure in CC. bei 0° und 0,760 M. B. :

(1) Jahrb. des naturhistorischen Landesmuseums von Kärnthen XII (1863), 1. — (2) Arch. Pharm. [2] XVIII, 193. — (3) J. pr. Chem. XCI, 344; Chem. Centr. 1864, 847, 880; Bull. soc. chim. [2] II, 200.

Mineralwasser.

	A.	B.
Chlorkalium . .	0,0043	—
Chlornatrium . .	0,0017	0,0083
Schwefels. Kali . .	—	0,0208
Schwefels. Natron .	—	0,0660
Kohlens. Natron .	0,0843	0,7783
Kohlens. Kalk . .	0,1660	0,6861
Kohlens. Magnesia .	0,0777	0,0756
Kohlens. Eisenoxydul	0,0029	0,0116
Kieselsäure . .	0,0150	0,0101
Thonerde . .	0,0090	0,0062
Feste Bestandtheile .	0,3109	1,6575
Kohlensäure . .	134 CC.	1200 CC.

Englische.

W. A. Miller (1) untersuchte das lithium- und cäsiumhaltige Wasser einer heifsen Quelle in *Wheel Clifford*, einer Kupfermine bei Redruth in Cornwall. Die Quelle liefert in einer Minute etwa 150 Gallonen Wasser, dessen Temperatur etwa 50° und das spec. Gew. 1,007 bei 15° beträgt. 1 Gallone des Wassers enthält an fixen Bestandtheilen in Granen (neben Spuren von Eisenoxyd, Manganoxyd und Thonerde) :

LiCl	KCl*)	NaCl	MgCl	CaO, SO_3	SiO_3	Summe
26,05	14,84	363,61	8,86	12,27	3,65	645,45

*) Etwas Chlorcäsium enthaltend.

An gasförmigen Bestandtheilen enthält eine Gallone (bei 30″ B. und 15°) in Cubikzollen :

CO_2	O	N	Summe
1,89	1,72	5,30	8,91.

Miller berechnet, dafs die Quelle in je 24 Stunden nicht weniger als 800 Pfund Chlorlithium liefern könne.

Roscoe (2) fand auf spectralanalytischem Wege in dem Verdampfungsrückstand des Mineralwassers von Bath (*Kings Bath spring*) kein Baryum, Rubidium oder Cäsium, wohl aber Strontium, Lithium und etwas Kupfer.

(1) Chem. News X, 181; Pogg. Ann. CXXIII, 659; Dingl. pol. J. CLXXV, 246; Chem. Centr. 1865, 543. — (2) Chem. News X, 158.

Mineralwasser. Englische.

S. Muspratt (1) fand in dem Mineralwasser von Harlow Car bei Harrogate (neben Spuren von kohlens. Kali, Eisen- und Manganoxydul, Chlorkalium und Ammoniak) in 1 Gallone in Granen (Temperatur etwas über 5°):

CaO, CO_2	MgO, CO_2	NaO, CO_2	NaS	MgO, SO_3	MgCl	NaCl	SiO_3	Summe
10,501	1,347	15,880	3,548	3,831	5,194	3,513	0,706	44,015.

Die Therme von Buxton (spec. Gew. 1,000339, Temperatur etwas über 27°) enthält nach Demselben (2), neben 204 CC. Stickstoff (?) und 8,5 CC. freier Kohlensäure in 1 Gallone in Granen:

CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	CaCl	MgCl	NaCl	KCl	CaO, SO_3	SiO_3	X *)	Y **)	Summe
8,541	3,741	0,082	1,227	0,463	2,405	0,260	0,330	1,044	0,341	1,076	19,510

*) Organ. Substanz. — **) Phosphors. Kalk, Thonerde, Fluorcalcium u. s. w.

Italienische.

G. Bizio (3) hat die Mineralquellen von Recoara im Venetianischen untersucht. Er fand für 10,000 Th. der nachstehenden Quellen:

	Lelia	Amara	Lorgna	Capitello o Marianna	del Franco	Giuliana
Spec. Gewicht	1,003425	1,003146	1,003112	1,001405	1,001345	1,000792
FeO, CO_2	0,4624	0,3300	0,3680	0,4077	0,3725	0,2824
MnO, CO_2	0,0322	0,0228	0,0262	0,0358	0,0329	0,0189
CaO, CO_2	7,6933	7,4069	7,2416	4,7641	3,4720	1,8122
MgO, CO_2	0,0417	0,0498	0,0548	1,5889	2,3517	1,6201
NaO, CO_2	—	—	—	0,1378	0,3690	0,1050
MgCl.	0,0513	0,0177	0,0185	—	—	—
NaCl	—	—	—	0,0406	0,0224	0,0228
CaO, SO_3	12,4316	11,2914	10,4873	0,1263	0,1168	0,0748
MgO, SO_3	6,6027	6,3834	5,9964	1,5921	0,0771	0,0015
SrO, SO_3	0,0016	0,0011	0,0012	0,0009	0,0009	0,0005
KO, SO_3	0,1562	0,1742	0,1400	0,2086	0,2265	0,1152
NaO, SO_3	0,3257	0,3467	0,2796	0,1555	0,1443	0,1759
NH_4O, SO_3	0,0805	0,0500	0,0670	0,0645	0,0914	0,0305
Al_2O_3, PO_5	0,0017	0,0010	0,0012	0,0014	0,0017	0,0009
SiO_3	0,1271	0,1164	0,1693	0,2459	0,6066	0,2305
LiO, SO_3 / Organ. Substanzen	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Kohlensäure, frei	14,6217	13,1087	12,7365	14,1976	18,2922	7,6891
„ halbgeb.	3,5945	3,4190	3,3646	3,1538	3,0667	1,8039
Sauerstoff	0,0060	0,0050	0,0220	0,0080	Spur	0,0060
Stickstoff	0,0680	0,0880	0,0910	0,0400	0,0040	0,1050
Fixe Bestandtheile (gefunden)	28,0580	26,2210	24,8955	9,3585	7,8955	4,5289

(1) Chem. News IX, 181; Bull. soc. chim. [2] II, 47. — (2) Chem. News X, 179. — (3) Atti dell' imp. reg. Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti [3] IX, 104, 273, 325.

Mineralwasser.

T. L. Phipson (1) fand in dem Schlamm der Schlammbäder von Ischia (Golf von Neapel) in 1000 Th. A. *Fango del Gurgitello*, graugrün, geruchlos; B. *Fango dell Arita*, schwarz, nach Schwefelwasserstoff riechend :

	Wasser	Organ. Subst.	Eisen-oxyd	Schwefel-eisen	Kohlens. Kalk	Schwefel	Sand
A.	30,06	4,09	1,40	—	1,30	Spur	63,40
B.	42,85	4,05	—	1,36	2,60	mehr	47,14.

Amerikanische.

How (2) hat Mittheilungen über einige Mineralwasser Neu-Schottlands gemacht. Die von Ihm genauer untersuchten Wasser sind : A. das salinische Wasser von Bras d'Or, Cap Breton (spec. Gew. = 1,007397) und B. das Wasser von Spa, Windsor, Hant Co. (spec. Gew. = 1,001858). Sie enthalten in 1 Gallone (= 70,000 Gran) in Granen :

	A.	B.
Kohlens. Kalk	0,60 (zusammen mit Kohlens. Magnesia)	17,50
Kohlens. Magnesia		0,31
Kohlens. Eisenoxydul	—	0,40
Schwefels. Kalk	0,94	106,21
Schwefels. Natron	—	0,68
Schwefels. Kali	—	0,38
Schwefels. Magnesia	—	11,02
Chlornatrium	348,11	0,90
Chlorkalium	4,55	—
Chlorcalcium	308,90	—
Chlormagnesium	4,47	—
Phosphorsäure, organ. Subst.	Spur	Spur
Kieselsäure	—	0,60
	662,57	138,00
Freie Kohlensäure	—	0,94

Javanische.

A. Scharlée und J. C. Bernelot Moens (3) analysirten neun javanische Mineralquellen aus den Districten Petambehan, Lingkir und Goenong-Kending in der Residentschaft Soerabaija. 1000 CC. enthalten danach in Grm.

(1) Chem. News X, 186. — (2) Chem. News IX, 97; Chem. Centr. 1864, 628. — (3) Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indie XXVI, 347.

(neben Spuren von Schwefelwasserstoff, kohlens. Eisenoxydul, schwefels. Kalk, Chlorammonium, Bromnatrium [bei I u. II], Brommagnesium [bei VII], organischer Materie und einer nicht bestimmten Menge von Kohlensäure) :

Mineralwasser. Javanische.

	I. Kedong Waroe	II. Genoek Watoe	III. Goenong Tjie-Tro	IV. Sekar-Koerong	V. Mergonoto	VI. Gembiang	VII. Boeloe	VIII. Tareban	IX. Madjenon
Spec. Gew.	1,0208	1,0193	1,0179	1,0118	1,0102	1,0068	1,0286	1,0201	1,0102
NaO, CO_2	0,583	0,768	2,729	4,876	4,187	0,901	0,021	Spur	0,016
CaO, CO_2	0,566	0,701	0,386	0,071	0,050	0,314	0,016	0,005	0,295
MgO, CO_2	0,476	0,295	0,190	0,106	0,099	0,239	0,037	0,087	0,140
NaJ	0,174	0,121	0,039	0,083	0,067	0,067	—	—	—
MgJ	—	—	—	—	—	—	0,153	0,054	0,036
NaCl	26,800	23,450	17,609	7,787	7,066	6,837	28,418	25,608	13,041
KCl	0,917	1,127	2,187	1,055	0,086	0,515	1,597	0,580	0,224
CaCl	—	—	—	—	—	—	2,994	1,264	0,335
MgCl	—	—	—	—	—	—	1,146	1,158	0,257
SiO_3	0,044	0,085	0,090	0,100	0,072	0,114	0,045	0,030	0,070
Summe	29,314	26,497	23,230	14,028	11,627	8,987	34,427	28,858	14,414.

Meteoriten. Allgemeines.

W. Haidinger (1) bespricht den Zusammenhang der Meteore mit festem Meteoriteninhalt, der Feuerkugeln und der Sternschnuppen.

Reichenbach (2) gelangt in einer (den früheren (3) sich anschliefsenden) Abhandlung über die Sternschnuppen in ihren Beziehungen zur Erdoberfläche, in welcher Er die allgemeine Verbreitung von Nickel, Kobalt, Phosphor und Magnesia auf letzterer hervorhebt, zu der Ansicht, dafs die Sternschnuppen der Quell seien, aus welchem uns seit Jahrtausenden und täglich hinfort Phosphor in Säureform und Magnesia als äufserst feiner Regen oder unsichtbarer Duft zur Befruchtung der Felder zugeführt werde.

(1) Wien Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 6. — (2) Pogg. Ann. CXXIII, 368; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 255. — (3) Jahresber. f. 1860, 844.

Mikroscopische Structur der Meteoriten.

H. C. Sorby (1) folgert aus mikroscopischen Untersuchungen, welche sich den früheren (2) über Hohlräume und Einschlüsse in Krystallen anreihen, dafs die Structur mancher Meteoriten der vulkanischer Gesteine ähnlich sei, während sie bei anderen wieder grofse Verschiedenheit biete. So enthalte der Olivin der Meteoriten als Beweis einer früheren Schmelzung sehr deutliche „Glas-Hohlräume", ähnlich denen des Olivins der Laven, und gleichzeitig auch Gas-Hohlräume. Die glasartige, in den Hohlräumen wie an der Aufsenseite der Krystalle vorhandene Substanz scheine der unkrystallisirbare Rückstand des Materials zu sein, aus welchem die Krystalle sich gebildet haben. Andere Meteoriten haben eine Structur ähnlich der steiniger Laven oder auch vulkanischer Aschen.

Nachrichten über Meteoriten und Meteoritenfälle.

N. St. Maskelyne (3) hat Mittheilungen gemacht über einen am 16. Juni 1860 bei dem Dorf Kusiali, in brittisch Gurhwal, gefallenen, chondritartigen Meteorstein; ferner über einen damit verwandten, nach einem persischen Document am 29. Januar 1838 bei dem Dorfe Kau im Königreich Oude gefallenen.

Daubrée (4) giebt über einen am 26. April 1803 bei Aigle (Orne) gefallenen, 6,17 Kilogrm. schweren und neuerdings von dem Grafen Saporte dem Pariser Museum geschenkten Meteoriten Nachricht. Er beschreibt ferner (5) den am 13. Mai 1831 bei Vouille (Vienne), so wie den ähnlichen am 31. Januar 1836 bei Mascombes (Corrèze) gefallenen Meteorstein. — Haidinger berichtet über einen Meteorsteinfall bei Trapezunt am 10. Dec. 1863 (6); über einen am 11. Aug. 1863 bei Dacca (7) und über

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 333; Phil. Mag. [4] XXVIII, 157; Instit. 1865, 46. — (2) Jahresber. f. 1858, 674. — (3) Phil. Mag. [4] XXVIII, 148. — (4) Compt. rend. LIX, 1065. — (5) Compt. rend. LVIII, 226. — (6) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 462; Instit. 1864, 344. — (7) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 595.

einen am 22. Dec. bei Manbum (1) in Bengalen gefallenen; ferner über drei Eisenmassen von sehr zweifelhaftem Ursprung (Fundeisen von Rokitzan, Grofs-Cotta und Kremnitz) (2); Kenngott (3) über ein Meteoreisen der Züricher Universitäts-Sammlung; Kesselmeyer (4) über vergebliche Forschungen nach zwei vermeintlichen Meteorsteinen in Griechenland; J. F. Schmidt (5) nochmals (6) über das zu Athen am 18. Oct. 1863 beobachtete Feuermeteor. — G. Rose (7) hat gezeigt, dafs das angebliche Meteoreisen von Pompeji (aus Chladni's, jetzt dem Berliner mineralogischen Museum angehörenden Sammlung) wahrscheinlich ein Stück eines eisernen Ringes ist, wie sie bei den alten Römern getragen wurden. Dasselbe enthält weder Nickel, noch zeigt es beim Aetzen die Widmannstätten'schen Figuren.

Untersuchung einzelner Meteorite. Meteorit von Tourinnes-la-Grosse.

F. Pisani (8) hat die Zusammensetzung eines von L. Saemann (9) beschriebenen, am 7. December 1863 bei Tourinnes-la-Grosse (Belgien) gefallenen Aerolithen ermittelt. Er enthält sichtbare Körner von Meteoreisen und (nicht magnetischen) Schwefelkies; Salzsäure bewirkt theilweise Zersetzung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. A giebt die Zusammensetzung im Ganzen; B die des zersetzbaren Theils der Silicate (48,9 pC. betragend). C die des nicht zersetzbaren Theils der Silicate (51,1 pC. betragend).

(1) Instit. 1864, 415. — (2) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 480; Instit. 1864, 374. — (3) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 467. — (4) Pogg. Ann. CXXII, 494. — (5) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 17. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1863, 900. — (7) Pogg. Ann. CXXIII, 374. — (8) Compt. rend. LVIII, 169; Instit. 1864, 19; Bull. soc. chim. [2] II, 48; J. pr. Chem. XCI, 255; Chem. Centr. 1864, 311; Jahrb. Min. 1864, 476; Chem. News IX, 57. — (9) Compt. rend. LVIII, 74; Instit. 1864, 62. — Auch Daubrée (Instit. 1864, 8), sowie Kesselmeyer (Pogg. Ann. CXXII, 186) und Haidinger (Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 123, 158) haben Näheres über den Fall dieses Meteorsteins mitgetheilt.

	Eisen *)	Schwefel-kies	Chrom-eisenstein	Silicate	Summe
A.	8,67	6,06	0,71	84,28	99,72.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	KO, NaO	Summe
B.	17,0	0,78	10,85	19,80	0,64	0,08	48,65
C.	27,20	3,59	6,10	9,12	2,45	2,65	51,11

*) Nickel, Zinn und Spuren von Phosphor enthaltend.

Der Sauerstoff der Säure und Basen verhält sich im zersetzbaren Theil der Silicate wie 1 : 1 (wie im Peridot); im nicht zersetzbaren Theil fast wie 2 : 1 (wie im Augit); wahrscheinlich ist jedoch auch ein Feldspath vorhanden.

Meteorit von Orgueil.

Daubrée (1) berichtet, zum Theil nach Mittheilungen von S. Cloëz und Leymerie, über am 14. Mai 1864 in der Umgegend von Orgueil (Tarn-et-Garonne) gefallene, manchen erdigen Ligniten sehr ähnliche Meteorsteine. Die Steine sind schwarz, aufsen verglast, innen sehr porös, leicht zerreiblich und enthalten durch Schlämmen isolirbare bronzegelbe, hexagonale Tafeln von Magnetkies (Pyrrhotin). In Berührung mit Wasser (oder Alkohol) zerfallen die Steine zu einem zarten Brei, indem die unten erwähnten Salze sich lösen.

Eine Analyse des bei 110° getrockneten Meteorsteins von Orgueil gab, nach S. Cloëz (2) (spec. Gew. 2,567) :

Wasser	7,8210	Nickeloxydul	2,6057
Kieselsäure	26,0810	Kobaltoxydul	0,0904
Schwefelsäure	2,3345	Manganoxydul	1,9302
Schwefel	4,6466	Magnesia	8,6711
Chlor	0,0776	Kalk	2,8220
Phosphor	Spur	Natron	0,8230
Thonerde	1,2498	Kali	0,3265
Chromoxyd	0,2892	Ammoniak	6,1042
Eisenoxyd	14,2360	Huminsubstanz	7,4100
Eisenoxydul	19,0630		99,4720.

(1) Compt. rend. LVIII, 984; Instit. 1864, 161, 169, 181. — Auch P. A. Kesselmeyer (Pogg. Ann. CXXII, 654) theilt Näheres über diesen Meteorsteinfall mit. — (2) Compt. rend. LIX, 37; Instit. 1864, 272; Bull. soc. chim. [2] II, 196; J. pharm. [3] XLVI, 485; J. pr. Chem. XCV, 360.

Meteorit von Orgueil.

Wasser entzieht dem Stein 6,414 pC. löslicher Salze, welche aus schwefels. Salzen, Chlormetallen und Schwefelmetallen bestehen. Bei der Behandlung mit heifser Salzsäure bleibt die Huminsubstanz, gemengt mit Kieselsäure, ungelöst und kann von letzterer durch verdünnte Kalilauge befreit werden (1). Sie enthält in 100 Th. :

Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
63,45	5,98	30,57.

Für den ganzen Meteorstein giebt Cloëz die Zusammensetzung :

Magneteisen	Magnetkies	Schwefelnickel	Silicate	Wasser	In Wasser lösl. Theile
20,627	7,974	8,169	45,127	7,821	6,414.

Pisani (2) analysirte den Meteorstein von Orgueil ebenfalls mit nachstehendem Resultat für den bei 110° getrockneten Stein :

SiO_3	MgO	FeO	CaO	NaO	KO	MnO	Al_2O_3	Chromeisenstein	Magneteisenstein	FeS *)	Wasser und org. Materie
26,08	17,00	7,78	1,85	2,26	0,19	0,36	0,90	0,49	15,77	18,43	13,89

*) Nickelhaltig.

Wasser entzieht dem porösen Stein 3,35 pC. löslicher Salze, welche enthalten :

S_2O_2	SO_3	Cl	MgO	CaO	KO	NaO *)	Summe
0,48	1,40	0,08	0,30	0,16	0,16	0,77	3,35

*) Nebst Ammoniak und Verlust.

Descloizeaux (3) erkannte einige, durch Schlämmen aus dem Meteorstein von Orgueil abgesonderte, kleine 1/2 bis 3/4 MM. lange Krystalle an der Form (stumpfes Rhomboëder von 105 bis 107°) als Breunerit (kohlens. Eisenoxydul-Magnesia), und Daubrée (4) überzeugte sich, dafs

(1) Ueber das Vorkommen organischer Materie in den Meteorsteinen, insbesondere in denen von Kaba und von Orgueil hat Wöhler (Instit. 1865, 14) Bemerkungen mitgetheilt. — (2) Compt. rend. LIX, 132; Instit. 1864, 251; Bull. soc. chim. [2] II, 197. — (3) Compt. rend. LIX, 829; Instit. 1864, 361; Pogg. Ann. CXXIV, 191; Jahrb. Min. 1865, 479. — (4) Compt. rend. LIX, 830; Instit. 1864, 371.

dieses Mineral wirklich im Innern des Meteorsteins sich findet. S. Cloëz (1) ermittelte aufserdem, dafs der Meteorstein beim Behandeln mit Salzsäure, neben Schwefelwasserstoff, etwas mehr als 1/2 pC. Kohlensäure entwickelt.

Meteorite von Phillistfer, Buschhof und Igast.

C. Grewingk und C. Schmidt (2) geben ausführliche Nachricht über einige Meteoritenfälle in Liv- und Kurland. I. Im Kirchspiel Phillistfer (Livland) fielen am 8. Aug. (27. Juli) 1863 an verschiedenen Orten eine Anzahl von Meteoriten (über 20 Kilogrm. wiegend), nach ihrer Zusammensetzung den Chondriten angehörend. Der näher untersuchte Meteorit von Aukoma (Phillistfer) ist mattschwarz, von feinkörnig krystallinischer Structur und unebenem Bruch, mit bläulichgrauen, ein dichteres Gefüge zeigenden Stellen. Spec. Gew. 3,647. Die Analyse ergab für 100 Th. :

FeS *)	Fe_7S_8	Fe, Ni **)	Chromeisen	Silicate	Graphit, Zinnsäure
6,804	2,577	21,669	0,713	68,122	0,115

*) Die Haarspalten füllend und eingesprengt. — **) Nebst Spuren von Kobalt und Phosphornickeleisen.

Die Silicate bestehen zu 56,2 pC. aus einem dem Augit oder Enstatit verwandten, in Säuren unlöslichen Magnesiasilicat; zu 5 pC. aus einem dem Olivin entsprechenden Silicat von Magnesia und Eisenoxydul, und zu etwa 8 pC. aus einem Gemenge von Anorthit und Labrador. II. Der am 2. Juni (21. Mai) auf der Domaine Buschhof im östlichen Kurland gefallene Meteorit (über 4 Kilogrm.) hat das spec. Gew. 3,532 und enthält in 100 Th. :

FeS	Fe_7S_8	Fe, Ni *)	Chromeisen	Silicate	Graphit, Zinnsäure
5,082	0,850	5,694	0,330	87,898	0,146.

*) Mit Spuren von Kobalt und Phosphornickeleisen.

(1) Compt. rend. LIX, 830. — (2) Ueber die Meteoritenfälle von Phillistfer, Buschhof und Igast in Liv- und Kurland (mit 2 Tafeln und 1 Karte), Dorpat 1864; im Ausz. Jahrb. Min. 1865, 99.

Die nahezu 88 pC. betragende graue krystallinische glasritzende Silicatmasse besteht zu 48,4 pC. aus Olivin, zu 32,3 pC. aus einem durch Säuren nicht zersetzbaren Magnesia-Eisenoxydulsilicat (Shepardit) und 7,1 pC. aus einem Gemenge von Anorthit und Labrador. III. Meteorit von Igast in Livland, gefallen am 17. (5.) Mai 1855. Dunkelbraun, aschgrau oder braunroth, mehr oder weniger lava- oder bimssteinartig; spec. Gew. nach dem Kochen des Pulvers mit Wasser und Auspumpen 2,679; unmittelbar nach dem Eintauchen in Wasser 1,540. Die Analyse ergab 0,324 pC. in Wasser löslicher Salze (schwefels. Kali, Chlorkalium, Chlornatrium, ätzendes Natron) und 99,676 pC. Unlösliches. Letzteres bestand zu 58,14 pC. aus einem durch Säuren kaum angreifbaren Silicat des Orthoklastypus, zu 20 pC. aus gröberen Quarzfragmenten und zu 21,5 pC. aus freier, in Fluorwasserstoff löslicher Kieselsäure.

Meteorit von Sarepta.

Das im Jahresbericht f. 1863, 907 erwähnte Meteoreisen von Sarepta (Gouvernement Saratow) enthält nach einer (von Haidinger (1) mitgetheilten) Analyse Auerbach's :

Schreibersit	Sn	Fe	Si	Ni	Summe
1,315	0,017	95,937	0,020	2,657	99,946.

Chladnit.

J. L. Smith (2) hat nachgewiesen, dafs das in dem Meteorstein von Bishopville vorkommende, von Shepard als Chladnit bezeichnete und schon von Rammelsberg (3) untersuchte Mineral ein wie der Enstatit zusammengesetzter Magnesia-Pyroxen von der Formel 3 MgO, $2 SiO_3$ ist. Zwei Analysen ergaben :

	SiO_3	MgO	Fe_2O_3	NaO *)	Summe
1.	60,12	39,45	0,30	0,74	100,61
2.	59,83	39,22	0,50	0,74	100,29

*) Mit geringer Kali- und starker Lithion-Reaction.

(1) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 497; Instit. 1864, 398. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 225; Instit. 1865, 63; J. pr. Chem. XCV, 313; Chem. Centr. 1865, 654. — (3) Jahresber. f. 1861, 1130; auch Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 425.

Meteorit von Copiapo.

Ch. A. Joy (1) untersuchte einen Meteorstein, welcher auf einem Bergpafs bei Copiapo (2) in der Provinz Atacama (Chili) aufgefunden wurde. Die äufsere Rinde des 1784 Grm. schweren Steins war rostroth, das spec. Gew. = 4,35; im Innern liefs sich ein beträchtlicher Gehalt von eingesprengtem Olivin und von Bruchstücken eines anderen Gesteins erkennen, welche das Aussehen von theilweise zersetztem Labradorit hatten. Bei der Behandlung mit Säuren lösten sich von dem Stein im Durchschnitt 68,19 pC.; ungelöst blieben 31,81 pC. Der lösliche Theil A. und der unlösliche Theil B. ergaben bei der Analyse :

	Fe	Ni	Co	Cu	S	P	Mn	Al_2O_3	FeO	CaO	SnO_2	Summe
A.	70,83	7,77	1,23	0,06	3,95	0,17	0,55	5,02	8,55	1,80	0,04	99,97.

	SiO_2	MgO	FeO	Cr_2O_3	Al_2O_3	MnO	CaO	Ni, Co	Summe
B.	65,04	13,45	14,42	1,50	1,10	3,07	1,01	0,23	99,82.

Aus den hieraus für den ganzen Stein sich ergebenden Zahlen berechnet Joy die Zusammensetzung : C. für den metallischen Theil; D. für die Silicate und E. für den ganzen Meteoriten, unter der Annahme, derselbe enthalte Olivin, Labradorit u. s. w. :

	Fe	Ni	Co	Mn	Cu	P	S	Summe
C.	83,76	9,18	1,45	0,65	0,07	0,20	4,67	99,98.

	SiO_2	FeO	MgO	Al_2O_3	CaO	MnO	Cr_2O_3	NiO, CoO	SnO_2	Summe
D.	48,61	24,47	10,05	8,86	3,68	2,29	1,12	0,17	0,44	99,64

	Nickeleisen *)	FeS	Chromeisenstein	Schreibersit	Olivin	Labradorit	SnO_2	Summe
E.	48,689	7,405	0,701	1,568	11,677	29,852	0,189	100,076

*) Mit Kobalt, Mangan und Kupfer.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVII, 243; im Ausz. J. pr. Chem. XCIV, 167; Chem. Centr. 1864, 1055; Bull. soc. chim. [2] III, 426. — (2) J. L. Smith (Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 386; J. pr. Chem. XCV, 313) hält diesen, auf demBergpafs Janacera aufgefundenen und von Joy untersuchten Meteorstein, nach seinem Aussehen wie nach der Lage des Fundorts für identisch mit dem von G. Rose (Jahresber. f. 1863, 909) beschriebenen Meteoriten von der Sierra de Chaco (Atacama).

Eine Beschreibung (sammt Abbild.) einer grofskörnigen Meteoreisen-Breccie von Copiapo hat Haidinger (1) gegeben.

Meteorite von Taltal.

Nach einer Mittheilung von J. Domeyko (2) findet sich in der Wüste von Atacama bei den Kupferminen von Taltal (südlich von dem Fundort der Meteoriten von Imilac) eine grofse Anzahl von Meteorsteinen von zum Theil bedeutendem Gewicht auf der Hochebene der Wüste zerstreut. Es sind Massen von unregelmäfsiger, zum Theil sphäroïdaler Gestalt mit rauher, unebener Oberfläche, aber ohne schwärzliche Kruste und im Innern nicht porös, wie die Meteoriten von Imilac. Die Meteoriten von Taltal haben nach Domeyko das spec. Gew. 5,64 und enthalten : 1) ein hämmerbares Nickeleisen von ähnlicher Zusammensetzung (88,6 pC. Fe und 11,4 pC. Ni, mit Spuren von Phosphor und Calcium), wie die des Meteoreisens von Imilac (2), jedoch ohne einen Gehalt von Kobalt, Magnesia oder Alkalien; 2. eine glasartige blätterige, lebhaft glänzende Substanz, welche Kieselsäure, Eisenoxydul und Magnesia im Verhältnifs des Peridots (Hyalosiderits) enthält; als Hauptmasse (54 pC. betragend) ein aschgraues, körniges, von Schwefeleisen durchzogenes Gestein, aus dessen Pulver der Magnet etwa 18 pC. Magneteisen und metallisches Eisen auszieht. Die Bauschanalyse der steinartigen, durch Säuren nur theilweise zersetzbaren und vielleicht ein dem Shepardit analoges Trisilicat enthaltenden) Masse ergab (einschliefslich des Schwefeleisens) :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	NaO	FeS	Summe
43,22	7,60	26,52	6,60	4,27	0,40	11,84	100,45.

Von dem ihm sonst am nächsten stehenden Chladnit von Bishopsville unterscheidet sich der Meteorit von Taltal nach Domeyko durch seinen Gehalt an Einfach-Schwefeleisen, während der erstere Magnetkies enthält.

(1) Wien. Acad. Ber. XLIX (2. Abth.), 490; im Ausz. Instit. 1864, 383; Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 424. — (2) Compt. rend. LVIII, 551; Chem. Centr. 1864, 925; J. pr. Chem. XCV, 59; Chem. News IX, 175; ausführl. Ann. min. [6] V, 431. — (2) Jahresber. f. 1856, 918.

Meteorit von Chili,

Faye (1) berechnet, mit Bezugnahme auf das von L. Smith (2) nachgewiesene Vorkommen von Schreibersit in dem Meteoreisen A. von Coahuila (Mexico), für das von Field (3) analysirte Meteoreisen B. von Chili (Imilac, Atacama) eine analoge Zusammensetzung :

	Nickeleisen	Schreibersit Eisen	Schreibersit Nickel	Schreibersit Phosphor	Summe
A.	98,45	0,83	0,45	0,23	99,96
B.	98,00	1,10	0,58	0,30	99,98.

von Wayne-County.

Ein angeblich 50 Pfd. schweres, bei Wooster (Wayne County, Ohio) aufgefundenes, beim Aetzen mit Säuren die gewöhnlichen Figuren zeigendes Meteoreisen ergab, nach der Untersuchung von J. L. Smith (4), das spec. Gew. 7,901 und die Zusammensetzung :

Fe	Ni*)	Co	Cu	P	Summe
93,61	6,01	0,73	Spur	0,13	100,48.

*) Mit Spuren von Mangan.

Troilit.

Rammelsberg (5) hat für Schwefeleisen aus dem Meteoreisen von Sevier-County, Tennessee (I.) und für solches aus dem Meteoreisen von Seelägen (II.) die folgende procentische Zusammensetzung gefunden :

	Unlösliches	Fe	Ni(Co)	Mn	S**)
I.*) a.	0,74	62,18	1,94	—	35,14
I.*) b.	0,60***)	61,43	1,55	—	36,42
II.	—	63,47	—	0,64	35,89.

*) I hatte das spec. Gewicht 4,817; I. a. wurde bei der Zersetzung durch Königswasser, I. b. bei der Zersetzung durch Salzsäure erhalten. — **) Aus der Differenz berechnet. — ***) Nach Abzug von wenig ausgeschiedenem Schwefel.

Es ist dieses Schwefeleisen von Seeläsgen demnach das von Berzelius im Meteoreisen vermuthete, aber bis jetzt im reinen Zustand nicht isolirte (6) Sulfuret FeS (berechnet Fe 63,64; S 36,36 pC). Rammelsberg adoptirt für dasselbe den von Haidinger vorgeschlagenen Namen *Troilit*, welcher jedoch auf das terrestrische nickelhaltige Schwefeleisen nicht anzuwenden ist.

(1) Compt. rend. LVIII, 598; Chem. Centr. 1864, 1055. — (2) Jahresber. f. 1855, 1027. — (3) Jahresber. f. 1856, 918. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXVIII, 385. — (5) In der S. 262 angef. Abhandl. — (6) Wöhler fand dasselbe im Meteoreisen von Bachmut, Jahresber. f. 1862, 830; vgl. auch Jahresber. f. 1862, 195.

Litteratur-Nachträge.

Die Untersuchung von		findet sich auch
Mills	S. 15	Chem. Centr. 1865, 519.
Kopp	„ 37	im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXIII, 51.
Bussy u. Buignet	„ 62	„ „ Chem. Centr. 1865, 504.
Deville	„ 80	vollständig Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 292; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXXIX, 346.
Deville	„ 89	im Ausz. J. pr. Chem. XCV, 307.
Hanamann	„ 97	„ „ Bull. soc. chim. [2] III, 451.
Soret	„ 116	vollständig Pogg. Ann. CXXV, 57.
Saint-Edme	„ 123	im Ausz. J. pr. Chem. XCIV, 507.
Bobierre	„ 126	„ „ J. pr. Chem. XCV, 318.
Deville	„ 128	„ „ J. pr. Chem. XCV, 305.
Hahn	„ 134	„ „ Bull. soc. chim. [2] IV, 20.
Blondlot	„ 144	„ „ J. pr. Chem. XCV, 58.
Graham	„ 175	vollständig Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 65.
Delafontaine	„ 196	im Ausz. Bull. soc. chim. [2] III, 415.
Popp	„ 207	„ „ Bull. soc. chim. [2] III, 419.
Hautefeuille	„ 218	unter (3) im Ausz. Bull. soc. chim. [2] IV, 28.
Willm	„ 250	im Ausz. J. pr. Chem. XCIV, 505.
Discussion zwischen Margueritte u. Caron	„ 258	unter (3) im Ausz. J. pr. Chem. XCV, 295.
Schultze	„ 270	im Ausz. Arch. Pharm. [2] CXXIII, 20; Chem. Centr. 1865, 444; Bull. soc. chim. [2] IV, 195.
Braun	„ 270	im Ausz. Bull. soc. chim. [2] IV, 108.
Erlenmeyer	„ 280	Chem. News XI, 301.
Lea	„ 290	im Ausz. J. pr. Chem. XCV, 351.
Birnbaum	„ 292	„ „ Bull. soc. chim. [2] IV, 112.
Hübner u. Wehrhane	„ 298	„ „ Bull. soc. chim. [2] IV, 24.
Stridsberg	„ 304	„ „ J. pr. Chem. XCV, 380.
Berthelot	„ 307	„ „ J. pr. Chem. XCIV, 480.
Berthelot	„ 310	„ „ J. pr. Chem. XCV, 379.
Kolbe	„ 318	„ „ J. pharm. [4] II, 74.
Müller	„ 318	„ „ J. pr. Chem. XCIV, 472; J. pharm. [4] II, 74.
Aronstein	„ 332	im Ausz. Chem. Centr. 1865, 539.
Borodin	„ 337	„ „ Bull. soc. chim. [2] IV, 52.
Reichenbach u. Beilstein	„ 342	„ „ Bull. soc. chim. [2] IV, 58.

Die Untersuchung von			findet sich auch
Sokoloff	S. 348	im Ausz.	Bull. soc. chim. [2] IV, 54.
Hermann	„ 346	„ „	Chem. Centr. 1865, 451; Bull. soc. chim. [2] IV, 124.
Otto	„ 357	im Ausz.	Bull. soc. chim. [2] IV, 55.
Heintz*)	„ 362	„ „	Bull. soc. chim. [2] IV, 138.
Arppe	„ 377	vollständig	J. pr. Chem. XCV, 193.
Bode	„ 399	im Ausz.	Bull. soc. chim. [2] IV, 134.
Schwanert	„ 401	„ „	Bull. soc. chim. [2] IV, 143.
Malin	„ 406	„ „	Instit. 1865, 200.
Schiff	„ 412	„ „	Bull. soc. chim. [2] III, 439.
Classen	„ 420	„ „	Bull. soc. chim. [2] IV, 215.
Mills	„ 422	„ „	J. pr. Chem. XCIV, 467.
Huber	„ 439	„ „	Bull. soc. chim. [2] III, 439.
Friedel u. Crafts	„ 460	„ „	Sill. Am. J. [2] XL, 34.
Gal	„ 461	„ „	J. pr. Chem. XCV, 293.
Bassett	„ 476	„ „	J. pr. Chem. XCIV, 470.
Dancer	„ 484	„ „	J. pr. Chem. XCIV, 473.
Wanklyn u. Erlenmeyer	„ 508	„ „	J. pr. Chem. XCIV, 469.
Jaworsky	„ 527	„ „	Bull. soc. chim. [2] IV, 131.
Beilstein, Wahlforss u. Rößler	„ 529	„ „	Bull. soc. chim. [2] IV, 205.
Schertel	„ 533	„ „	Bull. soc. chim. [2] IV, 123.
Stenhouse	„ 543	„ „	Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 323.
Piccard	„ 554	„ „	Bull. soc. chim. [2] IV, 144.
Hlasiwetz u. Pfaundler	„ 556	„ „	Bull. soc. chim. [2] IV, 146.
Béchamp	„ 574	„ „	J. pr. Chem. XCV, 246.
Béchamp	„ 577	unter (4)	im Ausz. J. pr. Chem. XCV, 243.
Duclaux	„ 579	im Ausz.	J. pr. Chem. XCV, 242.
Finck	„ 642	„ „	Bull. soc. chim. [2] IV, 224.
Schönbein	„ 668	„ „	Bull. soc. chim. [2] IV, 63.
Werther	„ 681	„ „	Zeitschr. anal. Chem. IV, 123.

*) Die auf die Verbindungen des Aethylglycocolls und der Aethyldiglycolamidsäure bezügliche Untersuchung.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Pseudom.	bedeutet	Pseudomorphose.
Anw.	"	Anwendung.	Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
Atomw.	"	Atomwärme.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Best.	"	Bestimmung.	Spannkr.	"	Spannkraft.
Bild.	"	Bildung.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Const.	"	Constitution.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Darst.	"	Darstellung.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Einw.	"	Einwirkung.	Verb.	"	Verbindung.
Erk.	"	Erkennung.	Verh.	"	Verhalten.
Krystallf.	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zus.	"	Zusammensetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.			

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die einzeln aufgezählten Salze stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

Berichtigungen.

Seite 6, *Zeile* 9 von unten *lies* $\frac{\Pi - P + vs}{\lambda}$ *statt* $\frac{\Pi - P - vs}{\lambda}$.
„ 429, „ 16 *lies* $3\left[\begin{matrix}C_7H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N\Big]$ *statt* $3\left[\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}N\Big]$.
„ 434, „ 17 von oben *lies* : $2\,C_8H_7N =$, *statt* $2\,C_8H_7N +$.
„ 434, „ 14 von unten *lies* : $4\,NH_3$ *statt* NH_3.
„ 435, „ 7 von unten *lies* N_3 *statt* N_2.
„ 542, „ 3 von unten *lies* Dingl. pol. J. CLXXVI, 48 *statt* CLXXVI, 78.
„ 691, „ 12 von unten *lies* : Baeber *statt* Braeber.
„ 702, „ 6 von unten *lies* O. Popp *statt* A. Popp.
„ 794, „ 10 von oben }
„ 918, „ 16 von oben } *lies* Darapsky *statt* Dy.